

특2001-0074819

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
C07F 9/08

(11) 공개번호 특2001-0074819
(43) 공개일자 2001년08월09일

(21) 출원번호	10-2001-7001798	(87) 국제공개번호	W0 2000/09518
(22) 출원일자	2001년02월12일	(87) 국제공개일자	2000년02월24일
번역문제출일자	2001년02월12일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP1999/04256	(87) 국제공개번호	W0 2000/09518
(86) 국제출원출원일자	1999년08월05일	(87) 국제공개일자	2000년02월24일
(81) 지정국	<p>국내특허 : 알바니아 오스트레일리아 보스니아-헤르체고비나 비베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 쿠바 체코 에스토니아 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 북한 대한민국 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 리투아니아 라트비아 마다가스카르 마케도니아 몽고 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 터키 트리니다드토바고 우크라이나 미국 우즈베키스탄 베트남 폴란드 루마니아 러시아 싱가포르 아랍에미리트 코스타리카 남아프리카 그레나다 크로아티아 인도네시아 인도 우고슬라비아 AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 시에라리온 가나 감비아 짐바브웨</p> <p>EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄</p> <p>EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 사이프러스</p> <p>OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 기네비소</p>		
(30) 우선권 주장	<p>10/228897 1998년08월13일 일본(JP)</p> <p>10/248415 1998년09월02일 일본(JP)</p>		
(71) 출원인	오즈카 가가꾸 가부시키가이샤 오오츠카 유지로		
(72) 발명자	<p>일본 오사카후 오사카시 주오구 오테도오리 3초메 2방 27고 나카조, 요시후미</p> <p>일본771-0130도쿠시마현 도쿠시마시가와우찌쵸가스가노463오즈카가가꾸가부시키가이샤도쿠시마현교쇼내</p> <p>아부하라, 다다오</p> <p>일본771-0130도쿠시마현 도쿠시마시가와우찌쵸가스가노463오즈카가가꾸가부시키가이샤도쿠시마현교쇼내</p> <p>다다, 유지</p> <p>일본771-0130도쿠시마현 도쿠시마시가와우찌쵸가스가노463오즈카가가꾸가부시키가이샤도쿠시마현교쇼내</p> <p>니시오카, 요이찌</p> <p>일본771-0130도쿠시마현 도쿠시마시가와우찌쵸가스가노463오즈카가가꾸가부시키가이샤도쿠시마현교쇼내</p>		
(74) 대리인	주성민, 위혜숙		

심사청구 : 없음

(54) 가교 폐녹시포스포젠 화합물, 그의 제조법, 난연제, 난연성 수지 조성을 및 난연성 수지 성형체

요약

본 발명은 할로젠을 포함하지 않고 고용점, 저취발성이고, 동시에 수지 본래의 특성을 저하시키지 않는 등의 잇점을 구비한 난연제를 제공한다. 본 발명의 난연제는 포스포젠 화합물을 페닐렌기 등의 가교기로 가교한 화합물로서, 이 가교기는 페닐기가 탈리된 2개의 산소 원자 사이에 개재되어 있고, 분자 중에 유리 수산기 (가교기에 유래함)를 갖지 않으며, 가교 화합물 중의 페닐기 함유 비율이 상기 포스포젠 화합물 중의 전체 페닐기 총수를 기준으로 50 내지 99.9 %인 가교 폐녹시포스포젠 화합물로 이루어지는 것이다.

색인어

가교 페녹시포스파젠 화합물, 난연제, 난연성 수지 조성물, 난연성 수지 성형체

발명자

기술분야

본 발명은 가교 페녹시포스파젠 화합물, 그의 제조법, 난연제, 난연성 수지 조성물 및 난연성 수지 성형체에 관한 것이다.

배경기술

합성 수지는 우수한 성형 가공성, 기계적 특성, 외관 등의 특징으로부터 전기·전자 제품, OA 기기, 사무기기, 통신 기기 등의 각 분야에서 사용되고 있지만, 사용 용도에 따라서는 내부 부품의 발열, 발화 등의 문제가 있어 난연화가 필요하다.

합성 수지의 난연화에 있어서는, 수지 성형 전에 난연제를 첨가하는 방법이 일반적이다. 난연제는 할로겐을 함유하는 난연제와 할로겐을 함유하지 않는 난연제로 크게 구별된다.

할로겐 함유 난연제로서는, 예를 들면 테트라브로모 비스페놀-A 등의 유기 할로겐 화합물, 트리소(클로로에틸포스페이트), 트리소(2,3-디브로모프로필)포스페이트 등의 할로겐 함유 유기 인 화합물 등을 들 수 있다. 할로겐 함유 난연제는 우수한 난연 효과를 갖는 반면, 매트릭스인 합성 수지의 열안정성을 저하시켜 수지 열화 및 착색을 야기하고, 또한 이화물 같은 결점을 갖는다. 할로겐 함유 난연제는 열분해에 의해 할로겐화 수소를 발생하고, 그에 따라 금형을 부식시키거나 성형시 및 연소시 저분자량의 유독한 할로겐 화합물을 부생시킨다.

또한, 할로겐을 함유하지 않는 난연제로서는, 예를 들면 수산화 마그네슘, 수산화 알루미늄 등의 무기 금속 수산화물, 트리페닐포스페이트 (TPP), 레조르시놀 비스(디페닐포스페이트) (ROPP), 트리크실릴포스페이트 (TYP) 등의 유기 인 화합물 (EP 특허 제174493호, 네덜란드 특허 제8802346호, 일본 특개평 5-1079호 공보, USP 제5122556호) 등을 들 수 있다.

무기 금속 수산화물이 난연성을 나타내는 것은 그 열분해로부터 물이 생성되기 때문이지만, 물에 의한 난연 효과는 낮기 때문에 충분한 난연성을 얻기 위해서 다량의 무기 금속 수산화물을 합성 수지에 첨가할 필요가 있다. 그러나, 무기 금속 수산화물의 다량 첨가에 의해 합성 수지의 기계적 특성 등이 손상되는 결점을 갖는다.

또한, 유기 인 화합물은 비교적 양호한 난연 효과를 갖지만, 액체 또는 저융점 고체이며 휘발성이 높기 때문에, 유기 인 화합물이 배합된 수지 조성물의 성형 온도를 낮게 설정해야 하며, 또한 혼련시의 블로킹 및 혼합시 및 성형시 유기 인 화합물이 표면으로 스며 나오는 일 (주싱(Juicing)) 등이 발생하는 것을 피할 수 없다. 또한, 유기 인 화합물을 포함하는 수지 조성물은 연소 중에 드리핑(dripping) (응용된 수지의 적하)을 일으켜, 이에 따라 불꽃이 파급된다는 결점을 갖는다. 따라서, 유기 인 화합물을 수지에 첨가하고, 난연 성능을 평가하는 데 있어서 기준이 되는 난연성 시험 UL-94 (플라스틱 연소 시험 규격, Testing for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices & Appliances)에서 '평가 V-0 (연소가 일정 시간 이상 지속되지 않고, 면을 말라시키는 응용 적하가 없음)'을 달성하기 위해서는, 연소 시 적하 방지제로서 예를 들면 폴리테트라플루오로에틸렌 수지 (PTFE) 등의 불소 수지를 첨가할 필요가 있다. 그러나, 불소 수지는 할로겐을 함유하기 때문에, 연소시 유독 가스를 발생할 우려가 있다.

한편, 디클로로포스파젠과 페놀 등의 모노히드록시 화합물을 반응시켜 이루어지는 페녹시포스파젠은 난연제로서 공지된 것이며, 예를 들어 폴리이미드 수지 (일본 특개소 56-53746호 공보), 폴리카르보네이트 수지 (일본 특개소 51-37149호 공보), 폴리카르보네이트 수지 또는 폴리카르보네이트 수지와 상기 수지 이외의 열가소성 수지와의 혼합물 (일본 특개평 7-292233호 공보), 방향족 폴리카르보네이트와 고무 강화스티렌계 수지와의 혼합물 (일본 특개평 9-53009호 공보) 등의 열가소성 수지, 에폭시 수지 (일본 특개평 8-225714호 공보) 등의 열경화성 수지에 상기 페녹시포스파젠을 배합하는 것이 제안되어 있다.

그러나, 이러한 페녹시포스파젠 배합에 의해 난연성 지표 중 하나인 한계 산소 지수 (LOI)값을 상승시킬 수는 있지만, 실질적인 난연성을 향상시키기에는 불충분하고, 또한 수지 내열성 및 기계적 물성 저하는 불가피하다.

또한, 디클로로포스파젠의 염소 원자를 상기 디클로로포스파젠의 3량체로 환산한 치환도가 3.9 내지 60이 되도록 알칼리 금속 페놀레이트 등의 모노히드록시 화합물로 치환하고, 미에서 잔존하는 염소 원자를 알칼리 금속 디페놀레이트 (4,4'-이소프로필렌디페놀의 알칼리 금속염 등)로 치환하여 이루어지는 포스파젠 화합물이 열가소성 방향족 폴리에스테르의 난연제로서 제안되어 있다 (일본 특개소 51-47042호 공보).

그러나, 상기 제법으로 얻어진 포스파젠 화합물을 폴리에스테르, 폴리카르보네이트 등의 열가소성 수지에 배합하는 경우, 열가소성 수지의 분자량 나아가서는 수지 조성물을 성형하여 얻어지는 성형품의 기계적 물성 및 내열성이 저하하고, 또한 수지 성형품에 충분한 난연 효과를 부여할 수 없다. 특히 이 경향은 수지 성형품을 제조하고 나서 시간이 경과함에 따라 현저해진다.

발명의 상세한 설명

<발명의 개시>

본 발명의 목적은 난연성을 대폭 향상시킬 수 있는 신규한 포스파젠 화합물을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 열가소성 수지 및 열경화성 수지에 배합한 경우에도 수지의 분자량 저하, 또한 수지의 기계적 물성 저하 및 내열성 저하를 일으키지 않는 난연제를 제공하는 것이다.

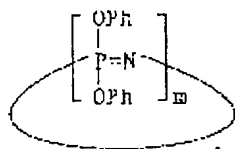
본 발명의 또 다른 목적은 상기 포스파젠 화합물의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 그 밖의 특징은 이하의 기재에 의해 명확해진다.

본 발명자는 상기 목적을 달성하기 위하여 예의 연구를 행한 결과, 합성 수지의 난연제로서 유용한 신규 가교 페녹시포스파젠 화합물을 얻는 데 성공하고, 이에 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

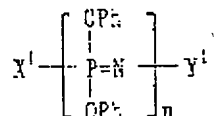
본 발명에 따르면, 화학식 1로 표시되는 환상 페녹시포스파젠 화합물 및 화학식 2로 표시되는 직쇄 또는 분지쇄상 페녹시포스파젠 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 포스파젠 화합물이 o-페닐렌기, m-페닐렌기, p-페닐렌기 및 화학식 3으로 표시되는 비스페닐렌기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 가교기에 의해 가교되어 이루어지는 화합물로서, (a) 상기 가교기는 포스파젠 화합물의 페닐기가 탈리된 2개의 산소 원자 사이에 개재되고, (b) 페닐기의 함유 비율이 상기 포스파젠 화합물 (1) 및 (또는) (2) 중의 전체 페닐기 총수를 기준으로 50 내지 99.9 %이고, 동시에 (c) 가교 페녹시포스파젠 화합물 분자 내에 유리 수산기를 갖지 않는 것을 특징으로 하는 가교 페녹시포스파젠 화합물이 제공된다.

화학식 1



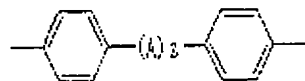
식 중, m은 3 내지 25의 정수를 나타내고, Ph는 페닐기를 나타낸다.

화학식 2



식 중, X¹은 -N=P(OPh)₃기 또는 -N=P(O)(OPh)기를 나타내고, Y¹은 -P(OPh)₃기 또는 -P(O)(OPh)₂기를 나타내고, n은 3 내지 10000의 정수를 나타내고, Ph는 상기와 동일하다.

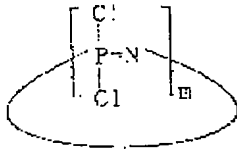
화학식 3



식 중, A는 -C(CH₃)₂-, -SO₂-, -S- 또는 -O-를 나타내고, z는 0 또는 1을 나타낸다.

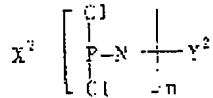
본 발명에 따르면, 화학식 4로 표시되는 환상 디클로로포스파젠 화합물 및 화학식 5로 표시되는 직쇄 또는 분지쇄상 디클로로포스파젠 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 디클로로포스파젠 화합물을 화학식 6으로 표시되는 알칼리 금속 페놀레이트, 화학식 7로 표시되는 알칼리 금속 디페놀레이트 및 화학식 8로 표시되는 알칼리 금속 디페놀레이트와의 혼합물과 반응시키고, 이어서 얻어지는 화합물을 상기 알칼리 금속 페놀레이트와 더 반응시키는 것을 특징으로 하는 상기 가교 페녹시포스파젠 화합물의 제법이 제공된다.

화학식 4



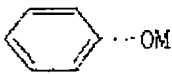
식 중, n은 상기와 동일하다.

화학식 5



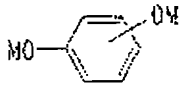
식 중, X'는 -N=PCl₂기 또는 -N=P(O)Cl₂기를 나타내고, Y'는 -PCl₂기 또는 -P(O)Cl₂기를 나타내고, n은 상기와 동일하다.

화학식 6



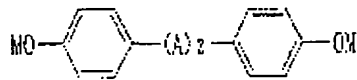
식 중, M은 알칼리 금속을 나타낸다.

화학식 7



식 중, M은 상기와 동일하다.

화학식 8



식 중, A, z 및 M은 상기와 동일하다.

본 발명의 가교 폐녹시포스파젠 화합물은 가교되어 있지 않은 종래의 폐녹시포스파젠보다 높은 난연 효과를 가지며, 열가소성 수지 및 열경화성 수지에 우수한 난연성을 부여할 수 있다.

본 발명의 가교 폐녹시포스파젠 화합물은 할로겐을 포함하지 않기 때문에, 수지 성형시 금형 부식이나 수지 열화, 착색 등을 일으키지 않고, 연소시 할로겐화 수소 등의 유독 가스를 발생하는 경우도 없다.

또한, 본 발명의 가교 폐녹시포스파젠 화합물은 휘발성이 낮아 수지 성형 온도를 낮게 설정할 필요는 없으며, 혼련시의 블로킹, 혼련시 및 성형시 난연제가 표면으로 스며 나오는 일 (주상), 연소시의 드리핑 등도 발생하지 않는다.

본 발명자의 연구에 따르면, 상기 일본 특개소 51-47042호 공보에 기재된 제법에 의해 얻어지는 포스파젠 화합물의 분자 중에는 제조 원료로서 사용되는 알칼리 금속 디페놀레이트에 기초한 유리 수산기가 잔존하

고, 이러한 유리 수산기를 갖는 포스포젠 화합물을 폴리에스테르, 폴리카르보네이트 등의 열가소성 수지에 배합하면, 유리 수산기가 수지의 분자량 저하, 또한 상기 수지 성형체의 기계적 물성 및 내열성 저하를 일으키는 것이 발견되었다.

본 발명의 가교 폐녹시포스포젠 화합물은 분자 내에 유리 수산기를 갖지 않기 때문에, 합성 수지의 분자량 저하, 또한 합성 수지의 성형 가공성, 합성 수지 성형체의 내충격성 등의 기계적 특성 및 내열성 등의 특성을 저하시키지 않는다.

본 발명에 있어서 '분자 중에 유리 수산기를 갖지 않는다'라고 하는 것은 분석 화학 편람 (개정 제3판, 닛본 분세게 가가꾸카이 편, 마루젠 (주), 1981년) 제353쪽에 기재된 무수 아세트산과 피리딘에 의한 아세틸화 방법에 따라 정량했을 경우, 유리 수산기량이 검출 한계 이하인 것을 의미한다. 여기에서 검출 한계란, 시료 (본 발명의 가교 폐녹시포스포젠 화합물) 1 g 당 수산기 당량으로서의 검출 한계이며, 보다 구체적으로는 1×10^{-6} 수산기 당량/g 이하이다.

또한, 상기의 아세틸화 방법으로 본 발명의 가교 폐녹시포스포젠 화합물을 분석하면, 잔류하는 원료 페놀의 수산기량도 가산되지만, 원료 페놀은 고속 액체 크로마토그래피에 의해 정량할 수 있기 때문에, 가교 폐녹시포스포젠 화합물 중의 유리 수산기만을 정량할 수 있다.

본 발명에 따르면, 상기 가교 폐녹시포스포젠 화합물을 유효 성분으로 하는 난연제가 제공된다.

본 발명에 따르면, 열가소성 수지 또는 열경화성 수지 100 중량부에 대하여 상기 난연제를 0.1 내지 100 중량부 배합한 난연성 수지 조성물이 제공된다.

본 발명에 따르면, 열가소성 수지 또는 열경화성 수지 100 중량부에 대하여 상기 난연제 0.1 내지 100 중량부 및 무기질 충전제 0.1 내지 50 중량부를 배합한 난연성 수지 조성물이 제공된다.

본 발명에 따르면, 열가소성 수지 또는 열경화성 수지 100 중량부에 대하여 상기 난연제 0.1 내지 50 중량부 및 할로겐을 함유하지 않는 유기 인 화합물 0.1 내지 50 중량부를 배합한 난연성 수지 조성물이 제공된다.

본 발명에 따르면, 열가소성 수지 100 중량부에 대하여 상기 난연제 0.1 내지 100 중량부 및 불소 수지 0.1 내지 2.5 중량부를 배합한 난연성 수지 조성물이 제공된다.

본 발명에 따르면, 상기 각 난연성 수지 조성물을 성형하여 얻을 수 있는 난연성 수지 성형체가 제공된다.

가교 폐녹시포스포젠 화합물

본 발명의 가교 폐녹시포스포젠 화합물은, 상기 화학식 4로 표시되는 환상 디클로로포스포젠 화합물 및 화학식 5로 표시되는 직쇄 또는 분지쇄상 디클로로포스포젠 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 디클로로포스포젠 화합물을 화학식 6으로 표시되는 알칼리 금속 페놀레이트, 화학식 7로 표시되는 알칼리 금속 디페놀레이트 및 화학식 8로 표시되는 알칼리 금속 디페놀레이트와의 혼합물과 반응시키고 (제1 공정), 이어서 얻어지는 화합물을 상기 알칼리 금속 페놀레이트와 더 반응시킴으로써 (제2 공정) 제조된다.

본 발명자의 연구에 따르면, 화학식 7 및 화학식 8로 표시되는 알칼리 금속 디페놀레이트의 디클로로포스포젠 화합물에 대한 반응성이 화학식 6으로 표시되는 알칼리 금속 페놀레이트의 그것과 비교하여 극단적으로 낮은 것이 판명되었다. 보다 구체적으로는 디클로로포스포젠 화합물과 화학식 6으로 표시되는 알칼리 금속 페놀레이트를 혼합 가열하면, 염소 원자가 폐녹시기에 치환된 폐녹시포스포젠이 생성되지만, 디클로로포스포젠 화합물과 화학식 7 및 (또는) 화학식 8로 표시되는 알칼리 금속 디페놀레이트를 혼합 가열해도 치환 반응은 일어나지 않는다.

따라서, 상기 일본 특개소 51-47042호 공보에 기재되어 있는 방법, 즉 디클로로포스포젠 화합물에 알칼리 금속 페놀레이트를 반응시키고, 이어서 알칼리 금속 디페놀레이트를 반응시키는 방법에서는, 알칼리 금속 페놀레이트와의 반응 후 잔존하는 염소 원자를 알칼리 금속 디페놀레이트로 완전히 치환하기는 매우 어렵다. 가령, 알칼리 금속 디페놀레이트의 한쪽 애기가 디클로로포스포젠 화합물 중의 염소 원자와 반응한다고 해도, 남은 한쪽 끝의 애기가 다른 염소 원자와 반응하지 않고, 이 애기가 애기로 변환되어 결과적으로 수산기를 갖는 폐녹시포스포젠 화합물이 생성된다.

이에 대하여 본 발명에 따르면, 디클로로포스포젠 화합물에 알칼리 금속 페놀레이트와 알칼리 금속 디페놀레이트와의 혼합물을 반응시키고, 이어서 얻어지는 화합물에 알칼리 금속 페놀레이트를 더 반응시킨다. 특정한 구성을 이용함으로써, 유리 수산기를 분자 내에 잔존시키지 않고 알칼리 금속 디페놀레이트의 두 애기의 하나 탈리되고, 두개의 산소 원자가 디클로로포스포젠 화합물 중의 인 원자에 결합하여 가교된다 (즉, 분자량이 증가된) 폐녹시포스포젠 화합물이 제조된다.

본 발명의 제법에 있어서, 원료 중 하나로서 사용되는 화학식 4 및 화학식 5로 표시되는 디클로로포스포젠 화합물은, 예를 들면 일본 특개소 57-87427호 공보, 일본 특공소 58-19604호 공보, 일본 특공소 61-1363호 공보, 일본 특공소 62-20124호 공보 등에 기재된 공지된 방법에 따라 제조할 수 있다. 그 일례를 나타내면, 우선 클로로벤젠 중에 염화 알루미늄과 오염화인 (또는 염화 알루미늄과 삼염화인과 염소)를 120 내지 130 °C 정도에서 반응시키고, 탈염화 수소화합물으로써 제조할 수 있다. 이 방법에서는 화학식 4 및 화학식 5로 표시되는 디클로로포스포젠 화합물은 혼합물로서 얻어진다.

본 발명에서는 이 혼합물을 원료 화합물로서 사용할 수도 있고, 화학식 4로 표시되는 환상 디클로로포스포젠 화합물과 화학식 5로 표시되는 직쇄 또는 분지쇄상 디클로로포스포젠 화합물을 분리하고, 이들을 각각 단독으로 원료 화합물로서 사용할 수도 있다.

화학식 5로 표시되는 디클로로포스포젠 화합물 중에서는 n이 3 내지 1000의 정수를 나타내는 것이 바람직하다.

화학식 6으로 표시되는 알칼리 금속 페놀레이트로서는, 종래 공지된 것을 널리 사용할 수 있으며, 예를 들어 나트륨 페놀레이트, 칼륨 페놀레이트, 리튬 페놀레이트 등을 들 수 있다. 이들 알칼리 금속 페놀레이트는 1종을 단독으로 사용할 수 있고, 또는 2종 이상을 병용할 수 있다.

화학식 7로 표시되는 알칼리 금속 디페놀레이트에 있어서, 2개의 -OM기 (M은 상기와 동일)은 오르토, 메타 또는 파라 중 어느 하나의 위치 관계에 있을 수 있다. 상기 알칼리 금속 디페놀레이트의 구체예로서는, 예를 들면 레조르시놀, 히드로퀴논, 카테콜 등의 알칼리 금속염을 들 수 있다. 이들 중에서도 나트륨염 및 리튬염이 바람직하다. 상기 알칼리 금속 디페놀레이트는 1종을 단독으로 사용하거나 또는 2종 이상을 병용할 수 있다.

화학식 8로 표시되는 알칼리 금속 디페놀레이트로서는, 예를 들면 4,4'-이소프로필리덴디페놀(비스페놀-A), 4,4'-솔로닐디페놀(비스페놀-S), 4,4'-티오디페놀, 4,4'-옥시디페놀, 4,4'-디페놀 등의 알칼리 금속염 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 나트륨염 및 리튬염이 바람직하다. 상기 알칼리 금속 디페놀레이트는 1종을 단독으로 사용하거나 또는 2종 이상을 병용할 수 있다.

본 발명에서는 화학식 7로 표시되는 알칼리 금속 디페놀레이트 및 화학식 8로 표시되는 알칼리 금속 디페놀레이트를 단독으로 사용하거나, 이들을 혼합하여 사용할 수도 있다.

본 발명의 제법 중 제1 공정에 있어서는, 디클로로포스파젠 화합물 중의 염소 원자가 알칼리 금속 페놀레이트 및 알칼리 금속 디페놀레이트와의 반응에 의해 모두 소비되지 않도록, 즉 디클로로포스파젠 화합물 중의 염소 원자가 알칼리 금속 페놀레이트 및 알칼리 금속 디페놀레이트와의 반응에 의해서도 더 잔존하도록 알칼리 금속 페놀레이트 및 알칼리 금속 디페놀레이트의 사용량을 조절하는 것이 바람직하다. 이에 따라, 알칼리 금속 디페놀레이트의 두가지 -OM기 (M은 상기와 동일)가 디클로로포스파젠 화합물의 인 원자에 결합한다. 제1 공정에 있어서, 알칼리 금속 페놀레이트 및 알칼리 금속 디페놀레이트의 사용량은 디클로로포스파젠 화합물의 염소량을 기준으로, 두 페놀레이트의 합계량이 통상 0.05 내지 0.9 당량 정도, 바람직하게는 0.1 내지 0.8 당량 정도가 되도록 할 수 있다.

본 발명의 제법 중 제2 공정에 있어서는, 상기 제1 공정에서 생성된 화합물 중의 염소 원자 및 유리 수산기가 모두 알칼리 금속 페놀레이트와의 반응에 의해 모두 소비되도록 알칼리 금속 페놀레이트의 사용량을 조절하는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 알칼리 금속 페놀레이트의 사용량은 디클로로포스파젠 화합물의 염소량을 기준으로 통상 1 내지 1.5 당량 정도, 바람직하게는 1 내지 1.2 당량 정도일 수 있다.

본 발명에 있어서, 알칼리 금속 페놀레이트 (제1 공정 및 제2 공정에서 사용하는 합계량)와 알칼리 금속 디페놀레이트와의 사용 비율 (알칼리 금속 디페놀레이트/알칼리 금속 페놀레이트, 몰비)은 통상 1/2000 내지 1/4 정도, 바람직하게는 1/20 내지 1/6일 수 있다.

제1 공정 및 제2 공정의 반응은 통상 각각 실온 내지 150 °C 정도, 바람직하게는 80 내지 140 °C 정도의 온도하에서 행해지며, 통상 1 내지 12시간 정도, 바람직하게는 3 내지 7시간 정도에서 종료한다. 제1 공정 및 제2 공정의 반응은 모두 통상 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류, 모노클로로벤젠, 디클로로벤젠 등의 할로겐화 방향족 탄화수소 등의 유기 용매 중에서 행해진다.

상기 반응에 의해 제조되는 본 발명의 가교 폐녹시포스파젠 화합물은, 예를 들면 세정, 여과, 건조 등의 통상적인 분리 방법에 따라 반응 혼합물로부터 쉽게 분리, 정제할 수 있다.

본 발명의 가교 폐녹시포스파젠 화합물은 분해 온도가 250 내지 350 °C의 범위 내이다.

또한, 본 발명의 가교 폐녹시포스파젠 화합물 중의 페닐기 함유 비율은, 화학식 1의 환상 폐녹시포스파젠 화합물 및 (또는) 화학식 2의 직쇄상 또는 분지쇄상 폐녹시포스파젠 화합물 중의 전체 페닐기 총수를 기준으로 50 내지 99.9 %이고, 바람직하게는 70 내지 90 %이다.

또한, 화학식 2의 말단기 X' 및 Y'는 반응 조건 등에 따라 변화하고, 통상의 반응 조건에서 예를 들어 비수계에서 온화한 반응을 행한 경우에는 X'이 -N=P(OPh)₂, Y'이 -P(OPh)₂의 구조가 되며, 수분 또는 알칼리 금속 수산화물이 반응계 내에 존재하는 반응 조건 또는 전이 반응이 발생하는 엄격한 반응 조건에서 반응을 행한 경우에는 X'이 -N=P(OPh)₂, Y'이 -P(OPh)₂의 구조 외에, X'이 -N=P(O)OPh, Y'이 -P(O)(OPh)₂의 구조가 존재하는 상태가 된다.

본 발명의 가교 폐녹시포스파젠 화합물은 합성 수지의 난연제로서 유용하다.

난연성 수지 조성물

본 발명의 난연성 수지 조성물은, 열가소성 수지 또는 열경화성 수지에 상기 가교 폐녹시포스파젠 화합물이 배합된 것이다.

(a) 열가소성 수지

본 발명에서 사용되는 열가소성 수지로서는, 종래 공지된 것을 널리 사용할 수 있으며, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이소프렌, 폴리에스테르 (폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등), 폴리부타디엔, 스티렌 수지, 내충격성 폴리스티렌, 아크릴로니트릴-스티렌 수지 (AS 수지), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지 (ABS 수지), 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 수지 (MBS 수지), 메틸메타크릴레이트-아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지 (MABS 수지), 아크릴로니트릴-아크릴 고무-스티렌 수지 (AAS 수지), 폴리메틸(메트)아크릴레이트, 폴리카르보네이트, 변성 폴리페닐렌에테르 (PPE), 폴리아미드, 폴리페닐렌술폰, 폴리아미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리스폰, 폴리마릴레이트, 폴리에테르케톤, 폴리에테르니트릴, 폴리티오에테르술폰, 폴리메테르술폰, 폴리벤조이미다졸, 폴리카르보디이미드, 폴리아미디이미드, 폴리에테르아미드, 액정 중합체, 복합 플라스틱 등을 들 수 있다.

이들 열가소성 수지 중에서도 폴리에스테르, ABS 수지, 폴리카르보네이트, 변성 폴리페닐렌에테르, 폴리

아미드 등을 바람직하게 사용할 수 있다.

본 발명에 있어서, 열가소성 수지는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용된다.

(b) 열경화성 수지

열경화성 수지로서는 종래 공지된 것을 널리 사용할 수 있으며, 폴리우레탄, 페놀 수지, 멜라민 수지, 요소 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 디알릴프탈레이트 수지, 실리콘 수지, 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

이들 열경화성 수지 중에서도 폴리우레탄, 페놀 수지, 멜라민 수지, 에폭시 수지 등을 특히 바람직하게 사용할 수 있다.

에폭시 수지로서는 특별히 제한되지 않으며, 종래부터 알려져 있는 것을 널리 사용할 수 있다. 그 일례로서 비스페놀-A형 에폭시 수지, 비스페놀-F형 에폭시 수지, 비스페놀-AD형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 환상 지방족 에폭시 수지, 글리시딜에스테르계 수지, 글리시딜아민계 에폭시 수지, 복소환식 에폭시 수지, 우레탄 변성 에폭시 수지, 브롬화 비스페놀-A형 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

본 발명에 있어서, 열경화성 수지는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용된다.

이들 열가소성 수지 또는 열경화성 수지에 대한 난연제 (본 발명의 가교 폐녹시포스파젠 화합물)의 배합 비율은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상 열가소성 수지 또는 열경화성 수지 100 중량부 당 0.1 내지 100 중량부, 바람직하게는 1 내지 50 중량부, 보다 바람직하게는 5 내지 30 중량부이다.

(c) 무기질 충전제

본 발명의 난연성 수지 조성물에는 드리핑 방지성을 한층 더 향상시키기 위하여 무기질 충전제를 배합할 수 있다.

종래부터 이들 무기질 충전제는 주로 수지의 기계적 물성을 향상시키기 위한 보강제로서 사용되어 왔다. 그러나, 본 발명자는 수지 중에 상기 난연제와 무기질 충전제를 공존시킴으로써 이들이 상승적으로 작용하여 기계적 물성이 향상될 뿐만 아니라, 상기 난연제의 난연 효과, 특히 드리핑 방지 효과를 현저히 높일 수 있는 것을 발견하였다.

상기 난연제와 무기질 충전제가 수지 중에서 공존하는 경우, 수지 표면층이 치밀하고 단단해지며, 연소시 수지 표면에서의 생성 가스 확산을 억제하고, 또한 상기 난연제의 탄화층 (목탄) 형성을 촉진함으로써 우수한 난연 효과를 발현하는 것이라고 사료된다.

무기질 충전제로서는 공지된 수지 충전제를 사용할 수 있으며, 예를 들어 운모, 카올린, 활석, 실리카, 클레이, 황산 바를, 탄산 바를, 탄산 칼슘, 황산 칼슘, 규산 칼슘, 산화 티탄, 유리 비드, 유리 분말, 유리 조각, 유리 섬유, 섬유형 티탄산 알칼리 금속염 (티탄산 칼륨 섬유 등), 섬유형 붕산 전이 금속염 (붕산 알루미늄 섬유 등), 섬유형 붕산 알칼리 토금속염 (붕산 마그네슘 섬유 등), 산화 마연 단결정, 산화 티탄 단결정, 산화 마그네슘 단결정, 석고 단결정, 규산 알루미늄 (광물명: 알루미트) 단결정, 규산 칼슘 (광물명: 규회석) 단결정, 탄화 규소 단결정, 탄화 티탄 단결정, 질화 규소 단결정, 질화 티탄 단결정, 탄소 섬유, 알루미늄 섬유, 알루미늄-실리카 섬유, 지르코니아 섬유, 석영 섬유 등을 들 수 있다.

이들 무기질 충전제 중에서도 섬유형 티탄산 알칼리 금속염, 섬유형 붕산 전이 금속염, 섬유형 붕산 알칼리 토금속염, 산화 마연 단결정, 산화 티탄 단결정, 산화 마그네슘 단결정, 규산 알루미늄 단결정, 규산 칼슘 단결정, 탄화 규소 단결정, 탄화 티탄 단결정, 질화 규소 단결정, 질화 티탄 단결정 등의 섬유형 물질이나 운모 등의 형상 이방성을 갖는 것이 바람직하고, 섬유형 티탄산 알칼리 금속염, 섬유형 붕산 전이 금속염, 섬유형 붕산 알칼리 토금속염, 산화 티탄 단결정, 규산 칼슘 단결정 등이 특히 바람직하다.

이들 무기질 충전제는 1종을 단독으로 사용하거나 또는 2종 이상을 병용할 수 있다.

이들 무기 충전제 중에서도 단결정류나 운모 등의 형상 이방성을 갖는 것을 바람직하게 사용할 수 있다.

또한, 무기 충전제 중 하나인 티탄산 칼륨 섬유로서는, 통상 평균 섬유 직경이 0.05 내지 2.0 μm 정도, 평균 섬유 길이가 1 내지 500 μm 정도이고, 바람직하게는 중형비 (섬유 길이/섬유 직경)가 10 이상인 옥티탄산 칼륨 섬유 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 pH 6.0 내지 8.5의 옥티탄산 칼륨 섬유가 특히 바람직하다. 여기에서 티탄산 칼륨 섬유의 pH란, 티탄산 칼륨 섬유의 1.0 중량% 현탁수 (탈이온수를 사용)를 10분 교반한 후, 20 °C에서 측정된 pH 값을 말한다. 티탄산 칼륨 섬유의 pH가 8.5를 대폭 초과하면 수지의 물성 저하 및 내열 변색성 저하가 발생하는 경우가 있어 바람직하지 않다. 한편, pH가 6.0을 극단적으로 하회하면, 얻어지는 수지 조성물의 강도 향상 효과가 저하할 뿐만 아니라, 잔류하는 산에 의해 가공 기계, 금형을 부식하는 원인이 되기 때문에 바람직하지 않다.

열가소성 수지 또는 열경화성 수지에 대한 무기질 충전제의 배합 비율은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 기계적 물성 향상과 난연 성능 향상의 균형을 고려하여 통상 열가소성 수지 또는 열경화성 수지 100 중량부 당 0.01 내지 50 중량부, 바람직하게는 1 내지 20 중량부일 수 있다.

(d) 할로겐을 함유하지 않는 유기 인 화합물

본 발명의 난연성 수지 조성물에는 그 난연성을 한층 더 향상시키기 위하여 할로겐을 함유하지 않는 유기 인 화합물 (이하 '할로겐이 유리된 유기 인 화합물'이라고 함)을 배합할 수 있다.

종래부터 할로겐이 유리된 유기 인 화합물이 수지 등의 매트릭스 난연성을 향상시키는 것은 공지되어 있다. 그러나, 본 발명자는 본 발명에서 사용하는 특정한 포스파젠 화합물과 할로겐이 유리된 유기 인 화합물을 병용하는 경우, 상승 효과가 발현되어 난연 효과가 현저히 높아지는 것을 발견하였다. 이러한 현저한 효과가 달성되는 이유는 아직 충분히 밝혀지지는 않았지만, 양자를 병용함으로써 연소시 수지 조성물 표면에 탄화층이 형성됨과 동시에 팽창층이 형성되고, 양층이 분해 생성물 확산 및 전열을 억제하기

때문이라고 사료된다.

할로겐이 유리된 유기 인 화합물로서는, 종래 공지된 것을 널리 사용할 수 있다. 예를 들면, 일본 특개평 6-19003호 공보, 일본 특개평 2-115262호 공보, 일본 특개평 5-1079호 공보, 일본 특개평 6-322277호 공보, 미국 특허 제5122556호 명세서 등에 기재된 것을 들 수 있다.

보다 구체적으로는, 예를 들면 트리메틸포스페이트, 트리메틸포스페이트, 트리부틸포스페이트, 트리옥틸포스페이트, 트리페닐포스페이트, 트리크레실포스페이트, 트리크실릴포스페이트, 크레실디페닐포스페이트, 크실릴디페닐포스페이트, 톨릴디크실릴포스페이트, 트리스(노닐페닐)포스페이트, (2-에틸헥실)디페닐포스페이트 등의 인산 에스테르, 레조르시놀디페닐포스페이트, 히드로퀴논디페닐포스페이트 등의 수산기 함유 인산 에스테르, 레조르시놀 비스(디페닐포스페이트), 히드로퀴논 비스(디페닐포스페이트), 비스페놀-A 비스(디페닐포스페이트), 비스페놀-S 비스(디페닐포스페이트), 레조르시놀 비스(디크실릴포스페이트), 히드로퀴논 비스(디크실릴포스페이트), 비스페놀-A 비스(디톨릴포스페이트), 비스페놀-A 비스(디크실릴포스페이트), 비스페놀-S 비스(디크실릴포스페이트) 등의 축합 인산 에스테르 화합물, 트리라우릴포스핀, 트리페닐포스핀, 트리톨릴포스핀, 트리페닐포스핀옥사이드, 트리톨릴포스핀옥사이드 등의 포스핀 또는 포스핀옥사이드 화합물 등을 들 수 있다.

이들 할로겐이 유리된 유기 인 화합물 중에서도, 트리페닐포스페이트, 트리크레실포스페이트, 트리크실릴포스페이트, 레조르시놀 비스(디페닐포스페이트), 히드로퀴논 비스(디페닐포스페이트), 비스페놀-A 비스(디페닐포스페이트), 레조르시놀 비스(디크실릴포스페이트), 히드로퀴논 비스(디크실릴포스페이트), 비스페놀-A 비스(디톨릴포스페이트) 등의 축합 인산 에스테르 화합물, 트리페닐포스핀옥사이드, 트리톨릴포스핀옥사이드 등의 포스핀옥사이드 화합물 등이 바람직하고, 특히 트리페닐포스페이트, 레조르시놀 비스(디페닐포스페이트), 레조르시놀 비스(디크실릴포스페이트), 트리페닐포스핀옥사이드 등이 바람직하다.

할로겐이 유리된 유기 인 화합물은 1종을 단독으로 사용하거나 또는 2종 이상을 병용할 수 있다.

열가소성 수지 또는 열경화성 수지에 대해 할로겐이 유리된 유기 인 화합물의 배합 비율은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 기계적 물성 향상과 난연 성능 향상의 균형을 고려하면, 통상 열가소성 수지 또는 열경화성 수지 100 중량부 당 0.1 내지 50 중량부, 바람직하게는 1 내지 30 중량부일 수 있다. 또한, 이때의 난연제 배합 비율은 열가소성 수지 또는 열경화성 수지 100 중량부에 대하여 통상 0.1 내지 50 중량부, 바람직하게는 5 내지 30 중량부일 수 있다.

(e) 불소 수지

또한, 열가소성 수지를 매트릭스로 사용하는 본 발명의 난연성 수지 조성물에는 불소 수지를 본 발명의 목적을 손상하지 않는 범위 내에서 배합할 수 있다. 그 배합량은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 열가소성 수지 100 중량부 당 통상 0.01 내지 2.5 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 1.2 중량부일 수 있다.

불소 수지로서는 종래 공지된 것을 널리 사용할 수 있으며, 예를 들어 폴리테트라플루오로 에틸렌 수지 (PTFE), 테트라플루오로 에틸렌-헥사플루오로 프로필렌 공중합 수지 (FEP), 테트라플루오로 에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합 수지 (PFA), 테트라플루오로 에틸렌-에틸렌 공중합 수지 (ETFE), 폴리클로로트리플루오로 에틸렌 수지 (CTFE), 폴리플루오로 비닐리덴 (PVDF) 등을 들 수 있고, 특히 PTFE가 바람직하다. 불소 수지 첨가에 따라 드래핑 방지 효과가 한층 더 발현된다.

(f) 그 밖의 첨가제

본 발명의 난연성 수지 조성물에는 염소, 브롬 등의 할로겐을 함유하는 화합물을 난연화 성분으로서 사용할 수 있고, 우수한 난연 효과를 발현하는 수지 조성물인데, 통상 사용되는 공지된 난연화를 위한 첨가제를 그 우수한 효과를 손상하지 않는 범위에서 적절히 조합하여 첨가할 수도 있다.

난연화를 위한 첨가제는 통상 난연화 효과를 발현하는 것이면 특별히 제한되지 않으며, 산화 마연, 산화 주석, 산화 철, 산화 폴리브덴, 산화 구리, 미산화 망간 등의 금속 산화물, 수산화 알루미늄, 수산화 마그네슘, 산화 지르코늄, 옥살산 처리한 수산화 알루미늄, 니켈 화합물로 처리한 수산화 마그네슘 등의 금속 수산화물, 탄산 나트륨, 탄산 칼슘, 탄산 바륨, 알킬술폰산 나트륨 등의 알칼리 금속염 또는 알칼리 토금속염, 염소화 파라핀, 퍼플로로시클로펜타데칸, 테트라브로모 비스페놀-A, 에폭시 수지, 비스(트리브로모페녹시)에탄, 비스(테트라브로모프탈이미노)에탄 등의 유기 염소 화합물 또는 유기 브롬 화합물, 삼산화 안티몬, 사산화 안티몬, 오산화 안티몬, 안티몬 산 나트륨 등의 안티몬 화합물, 적인, 할로겐 함유 인산 에스테르 화합물, 할로겐 함유 축합 인산 에스테르 화합물 또는 포스폰산 에스테르 화합물, 멜라민, 멜라민시아누레이드, 멜라민포스페이트, 멜라민, 멜론, 숙시노구아니딘, 술파민산 구아니딘, 황산 암모늄, 인산 암모늄, 폴리인산 암모늄, 알킬아민인산염 등의 질소 함유 화합물, 붕산 마연, 메타붕산 바륨, 붕산 암모늄 등의 붕소 화합물, 실리콘 중합체, 실리카 등의 규소 화합물, 열팽창성의 흑연 등을 들 수 있다.

이들 난연화를 위한 첨가제는 1종을 단독으로 사용하거나 또는 2종 이상을 병용할 수 있다.

또한, 본 발명 난연성 수지 조성물에는 그 우수한 특성을 손상하지 않는 범위에서 종래부터 공지된 각종 수지 첨가제를 적절하게 조합하여 배합할 수 있다. 수지 첨가제로서는, 예를 들면 상기 이외의 난연제, 드래핑 방지제 (적하 방지제), 자외선 흡수제, 광안정제, 산화 방지제, 차광제, 금속 불활성제, 소광제, 내열 안정제, 이형제, 착색제, 대전 방지제, 노화 방지제, 가소제, 충격 강도 개량제, 상용화제 등을 들 수 있다.

상기 자외선 흡수제는 광에너지 흡수하고, 분자 내에서 프로톤이 이동함으로써 케토형 분자가 되거나 (벤조페논, 벤조트리아졸계), 또는 시스-트랜스 이성화함으로써 (시아노아크릴레이트계) 열에너지로서 방출, 무해화하기 위한 성분이다. 그 구체예로서는, 예를 들면 2,4-디히드록시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논, 2-히드록시-4-옥톡시벤조페논, 5,5'-메틸렌-비스(2-히드록시-4-메톡시벤조페논) 등의 2-히드록시벤조페논류, 2-(2'-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-t-옥틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-t-부틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-t-부틸페닐)-5-클로로

벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3'-t-부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3'-5'-디클로로페닐)벤조트리아졸, 2,2'-메틸렌 비스(4-t-옥틸-6-벤조트리아졸릴)페놀 등의 2-(2'-히드록시페닐)벤조트리아졸류, 페닐살리실레이트, 레조르시놀 모노벤조에이트, 2,4-디-t-부틸페닐-3',5'-디-t-부틸-4'-히드록시벤조에이트, 헥사데실-3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤조에이트 등의 벤조에이트류, 2-에틸-2'-에톡시옥사닐라이드, 2-에톡시-4'-도데실옥사닐라이드 등의 치환 옥사닐라이드류 및 에틸- α -시아노- β , β -디페닐아크릴레이트, 메틸-2-시아노-3-메틸-3-(p-메톡시페닐)아크릴레이트 등의 시아노아크릴레이트류 등을 들 수 있다.

광안정제는 광에너지에 의해 생성된 히드로퍼옥시드를 분해하고, 안정된 N-O· 라디칼 및 N-OR, N-OH를 생성하여 안정화시키기 위한 성분이며, 예를 들어 입체장애된 아민계 광안정제를 들 수 있다. 그 구체예로서는, 예를 들면 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜스테아레이트, 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜세바케이트, 1,2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜벤조에이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트, 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 테트라키스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-2-부틸-2-(3',5'-디-t-부틸-4-히드록시페닐)말론에이트, 1-(2-히드록시에틸)-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘올/숙신산 디에틸 중축합물, 1,6-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜아미노)헥산/디프로모에탄 중축합물, 1,6-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜아미노)헥산/2,4-디클로로-6-t-옥틸아미노-s-트리아진 중축합물, 1,6-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜아미노)헥산/2,4-디클로로-6-모르폴리노-s-트리아진 중축합물 등을 들 수 있다.

산화 방지제는 열성형시 또는 광폭로에 의해, 생성된 히드로퍼옥시라디칼 등의 과산화물 라디칼을 안정화하거나, 생성된 히드로퍼옥시드 등의 과산화물을 분해하기 위한 성분이다. 산화 방지제로서는 입체장애된 페놀계 산화 방지제, 과산화물 분해제 등을 들 수 있다. 전자는 라디칼 연쇄 금지제로서 작용하고, 후자는 계 중에 생성된 과산화물을 더욱 안정한 알코올류로 분해하여 자동 산화를 방지하기 위해 작용한다.

입체장애된 페놀계 산화 방지제로서는, 예를 들면 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀, 스티렌화 페놀, n-옥타데실-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 2,2'-메틸렌 비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 2-t-부틸-6-(3-t-부틸-2-히드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페닐아크릴레이트, 2-[1-(2-히드록시-3,5-디-t-펜틸페닐)에틸]-4,6-디-t-펜틸페닐아크릴레이트, 4,4'-부틸리덴 비스(3-메틸-6-t-부틸페놀), 4,4'-티오비스(3-메틸-6-t-부틸페놀), 알킬화 비스페놀, 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄, 3,9-비스[2-(3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)-프로피오닐옥시)-1,1-디메틸에틸]-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸 등을 예시할 수 있다.

과산화물 분해제로서는, 예를 들면 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리페닐포스파이트, 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트 등의 유기 인계 과산화물 분해제, 디라우릴-3,3'-티오디프로피오네이트, 디미리스틸-3,3'-티오디프로피오네이트, 디스테아릴-3,3'-티오디프로피오네이트, 펜타메리트릴 테트라키스(3-라우릴티오프로피오네이트), 디트리데실-3,3'-티오디프로피오네이트, 2-머캅토벤조이미다졸 등의 유기 황계 과산화물 분해제를 예시할 수 있다.

차광제는 광이 고분자 블록에 도달하는 것을 방지하기 위한 성분이다. 그 구체예로서는, 예를 들면 루틸형 산화 티탄 (TiO_2), 산화 아연 (ZnO), 산화 크롬 (Cr_2O_3), 산화 셀렌 (SeO_2) 등을 들 수 있다.

금속 불활성제는 킬레이트 화합물에 의해 수지 중의 중금속 이온을 불활성화하기 위한 성분이다. 그 구체예로서는, 예를 들면 벤조트리아졸 및 그의 유도체 (구체적으로는 1-히드록시벤조트리아졸 등) 등을 들 수 있다.

소광제는 고분자 중의 광 여기된 히드로퍼옥시드 및 카르보닐기 등의 관능기를 에너지 이동에 의해 불활성화시키기 위한 성분이며, 구체적으로는 유기 니켈 등을 예시할 수 있다.

또한, 방운성, 방미성, 방균성 또는 그 밖의 기능성을 부여할 목적으로, 종래 공지된 각종 첨가제를 더 배합할 수도 있다.

본 발명의 난연성 수지 조성물 제조

본 발명의 난연성 수지 조성물은 열가소성 수지 또는 열경화성 수지에 상기 난연제 및 필요에 따라 무기 질 충전제, 할로겐이 유리된 유기 인 화합물, 불소 수지, 난연화를 위한 각종 첨가제, 그 밖의 첨가제의 소정량 또는 적량을 청량하여 첨가하고, 공지된 방법으로 혼합, 혼련함으로써 얻을 수 있다. 예를 들면, 분말, 비드, 조각 또는 펠렛형의 각 성분의 혼합물을 1축 압출기, 2축 압출기 등의 압출기 등의 압출기, 범버리 믹서, 가압 니더, 2축 롤 등의 혼련기 등을 사용하여 혼련함으로써 본 발명의 수지 조성물을 얻을 수 있다. 또한, 액체를 배합할 필요가 있는 경우에는, 공지된 액체 주입 장치를 사용하고, 상기의 압출기 또는 혼련기 등으로 혼련할 수 있다.

본 발명의 난연성 수지 성형체

본 발명의 난연성 수지 조성물을 성형함으로써, 난연성 수지 성형체를 얻을 수 있다. 예를 들면, 압축 성형, 사출 성형, 압출 성형 등의 종래 공지된 성형 수단에 의해 수지판, 시트, 필름, 미형품 등의 여러 가지 형상의 성형품을 제조할 수 있는 것은 물론, 공압출 혼련기 등을 사용하여 2층 내지 3층 구조의 수지판을 제조할 수도 있다.

이와 같이 하여 얻어지는 본 발명의 난연성 수지 조성물 및 난연성 수지 성형체는 전기, 전자, 통신, 농업, 수산, 광업, 건설, 식품, 섬유, 의류, 의료, 석탄, 석유, 고무, 피혁, 자동차, 정밀 기기, 목재, 가구, 인쇄, 악기 등의 폭 넓은 산업 분야에 사용할 수 있다.

보다 구체적으로는, 본 발명의 난연성 수지 조성물 및 난연성 수지 성형체는 프린터, 퍼스널 컴퓨터, 워드 프로세서, 키보드, PDA (소형 정보 단말기), 전화기, 팩시밀리, 복사기, ECR (전자식 금전 등록기),

탁상용 전자 계산기, 전자 수첩, 전자 사전, 카드, 홀더, 문구 등의 사무·OA 기기, 세탁기, 냉장고, 형 소기, 전자 레인지, 조명 기구, 게임기, 다리미, 각로 등의 가전 기기, TV, VTR, 비디오 카메라, 라디오 카세트, 테이프 레코더, 미니 디스크, CD 플레이어, 스피커, 액정 디스플레이 등의 AV 기기, 커넥터, 계 전기, 컨덴서, 스위치, 프린트 기판, 코일 보빈, 반도체 봉지 재료, 전선, 케이블, 트랜스, 편향 요크, 분전판 (distribution board), 시계 등의 전기·전자 부품 및 통신 기기 등의 용도로 사용된다.

또한, 본 발명의 난연성 수지 조성물 및 난연성 수지 성형체는 좌석 (내용물, 표면 등), 벨트, 천장 덮개, 컴퓨터를 탭, 팔걸이, 도어 트림, 리어 패키지 트레이, 카펫, 매트, 섀시커버, 호일 커버, 매트리스 커버, 에어 백, 절연재, 손잡이, 손잡이대, 전선 피복재, 전기 절연재, 도료, 코팅재, 덧칠재, 바닥재, 구석벽, 데크 (deck) 패널, 커버류, 합판, 천장판, 구획판, 측벽, 카펫, 벽지, 벽장재, 외장재, 내장재, 지붕재, 방음판, 단열판, 창 재료 등의 자동차, 차량, 선박, 항공기 및 건축용 재료 및 의류, 커 덴, 시트, 합판, 합성판, 용단, 현판 매트, 시트, 롤통, 호스, 용기, 안경, 가방, 케이스, 고글, 스키판, 라켓, 텐트, 악기 등의 생활·스포츠 용품의 각종 용도로 사용된다.

실시예

이하에 합성예, 실시예, 비교예 및 참고예를 들어, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 이하에서 '부' 및 '%'는 각각 '중량부' 및 '중량%'를 의미한다. 또한, '-Ph' 및 '-Ph-'는 각각 '페닐기' 및 '페닐렌기'를 의미한다. 또한, 실시예 중의 각종 평가는, 다음과 같이 하여 측정한 값이다.

1. 열변형 온도: ASTM D-648에 준하여 하중 18.6 kgf/cm로 측정하고, 내열성 지표로 하였다.
2. 난연성: UL-94 시험법 (Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances UL94, Fourth Edition)에 기초하여 두께 1/16 인치, 길이 5 인치, 폭 0.5 인치의 시험편을 사용하여 난연성 평가 시험을 행하였다. UL94의 정의는 다음과 같다.

애프터 플레임: 점염 후 (불씨를 제거한 후), 재료의 플레이밍 (불꽃을 올려 타는 것)이 지속되는 것

애프터 플레임 시간: 점염 후, 시험 조건하에서 재료가 불꽃을 올려 계속 타오르는 시간 길이

애프터 글로우: 플레이밍이 끝난 후, 또는 만약 플레이밍이 일어나지 않으면 점염 후, 재료의 글로잉 (불꽃을 올려 타지는 않지만, 적열된 불꽃으로서 남는 것)이 지속되는 것.

애프터 글로우 시간: 점염 후 및(또는) 플레이밍이 끝난 후, 시험 조건하에서 재료가 적열된 불꽃으로서 지속되는 시간 길이.

t_1 : 1회 플레이밍 조작 후의 애프터 플레임 시간

t_2 : 2회 플레이밍 조작 후의 애프터 플레임 시간

t_3 : 2회 플레이밍 조작 후의 애프터 글로우 시간

재료는 이하와 같이 하여 분류된다.

94V-0:

- 각 시험편의 애프터 플레임 시간 t_1 또는 t_2 가 10초 이하
- 5개 시험편의 애프터 플레임 시간 합계 (t_1+t_2)가 50초 이하
- 2회 플레이밍 조작 후의 각 시험편 애프터 플레임 시간과 애프터 글로우 시간과의 합계 (t_2+t_3)이 30초 이하
- 모든 시험편의 애프터 플레임 또는 애프터 글로우가 고정용 클램프까지 미치지 않음.
- 플레이밍 입자 또는 적하물에 의해 목면 표지가 발화하지 않음.

94V-1:

- 각 시험편의 애프터 플레임 시간 t_1 또는 t_2 가 30초 이하
- 5개 시험편의 애프터 플레임 시간 합계 (t_1+t_2)가 250초 이하
- 2회 플레이밍 조작 후의 각 시험편 애프터 플레임 시간과 애프터 글로우 시간의 합계 (t_2+t_3)이 60초 이하
- 모든 시험편의 애프터 플레임 또는 애프터 글로우가 고정용 클램프까지 미치지 않음.
- 플레이밍 입자 또는 적하물에 의해 목면 표지가 발화하지 않음.

94V-2:

- 각 시험편의 애프터 플레임 시간 t_1 또는 t_2 가 30초 이하
- 5개 시험편의 애프터 플레임 시간 합계 (t_1+t_2)가 250초 이하
- 2회 플레이밍 조작 후의 각 시험편 애프터 플레임 시간과 애프터 글로우 시간의 합계 (t_2+t_3)이 60초 이하
- 모든 시험편의 애프터 플레임 또는 애프터 글로우가 고정용 클램프까지 미치지 않음.

·플레이밍 입자 또는 적하물에 의해 묵면 표지가 발화함.

3. 성형시 휘발 가스 및 변색: 육안으로 확인하였다.

열가소성 수지, 할로겐이 유리된 유기 인 화합물 및 불소 수지는 미하의 것을 사용하였다.

PC: 방향족 폴리카보네이트 수지 (상품명: 유피론 S-2000N, 미쯔비시 엔지니어링 플라스틱스(주) 제조)

ABS: ABS 수지 (상품명: 섀터크 UT-61, 미쯔비 가가꾸 (주) 제조)

PBT: 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 (상품명: PBT-1200S, 도레(주) 제조)

PPE/HIPS: 변성 PPE (상품명: 자일론 X-9108, 아사히 가세미(주) 제조)

TPP: 트리페닐포스페이트 (와코 준야꾸(주) 제조)

TXP: 트리크실릴포스페이트 (와코 준야꾸(주) 제조)

PTFE: 폴리테트라플루오로에틸렌 (상품명: G-307, 아사히 가라스(주) 제조)

<합성예 1> (p-페닐렌기에 의한 가교 구조를 갖는 페녹시포스파젠 화합물의 합성)

페놀 103.5 g (1.1 몰), 수산화 나트륨 44.0 g (1.1 몰), 물 50 g 및 톨루엔 500 ml의 혼합물을 가열 환류하고, 물만 게 밖으로 제거함으로써 나트륨페놀레이트의 톨루엔 용액을 제조하였다.

상기 반응과 병행하여 2 리터 사구 플라스크에 히드로퀴논 16.5 g (0.15 몰), 페놀 94.1 g (1.0 몰), 수산화 리튬 31.1 g (1.3 몰), 물 52 g 및 톨루엔 600 ml를 넣고, 이어서 이 혼합물을 가열 환류하여 물만 게 밖으로 제거함으로써 히드로퀴논과 페놀의 리튬염 톨루엔 용액을 제조하였다. 이 톨루엔 용액에 디클로로포스파젠 올리고머 (3량체 62 %, 4량체 12 %, 5량체 및 6량체 11 %, 7량체 3 %, 8량체 이상 12 %의 혼합체) 1.0 유닛 몰 (115.9 g)을 포함하는 20 % 클로로벤젠 용액 580 g을 교반하에 30 °C 이하에서 적하한 후, 110 °C에서 3시간 교반 반응하였다. 이어서, 반응액에 먼저 제조한 나트륨페놀레이트의 톨루엔 용액을 교반하에 첨가한 후, 110 °C에서 4시간 반응을 지속하였다.

반응 종료 후, 반응 혼합물을 3 % 수산화 나트륨 수용액 1.0 리터로 3회 세정하고, 이어서 물 1.0 리터로 3회 세정한 후, 유기층을 감압하에서 농축하였다. 얻어진 농축물을 80 °C, 3 mmHg 이하에서 11시간 가열 진공 건조하여 가교 페녹시포스파젠의 미황색 분말 211 g을 얻었다.

상기에서 얻어진 가교 페녹시포스파젠은 가수 분해 염소 0.04 %, 중량 평균 분자량 (Mw) 1100 (폴리스티렌 환산, GPC 분석), 인 함유율 및 CHN 원소 분석치에 의한 조성은 거의 $[N=P(-O-p-Ph-O-)_0.15(-O-Ph)_0.85]$ 인 것이 판명되었다.

이 가교 페녹시포스파젠은 TG/DTA 분석 (열중량 분석)으로는 명확한 융점은 나타내지 않고, 분해 개시 온도는 306 °C, 5 % 중량 감소 온도는 311 °C였다.

또한, 아세틸화법에 의해 잔존 수산기를 정량한 결과, 검출 한계 (샘플 1 g 당 수산기 당량으로서 1×10^{-6} 당량/g) 이하였다. 또한, 검출 한계는 이하의 합성예에 있어서도 동일한 수치이다.

<합성예 2> (2,2-비스(p-옥시페닐)이소프로필리덴기에 의한 가교 구조를 갖는 페녹시포스파젠 화합물의 합성)

페놀 65.9 g (0.7 몰) 및 톨루엔 500 ml를 1 리터 사구 플라스크에 넣고, 교반하에 내부 액체 온도를 25 °C로 유지하면서, 이 혼합물에 금속 나트륨 14.9 g (0.65 그램 원자)을 잘게 재단하여 투입하였다. 투입 종료 후, 77 내지 113 °C에서 금속 나트륨이 완전히 소실될 때까지 8시간 교반을 지속하여 나트륨페놀레이트 용액을 제조하였다.

상기 반응과 병행하여 비스페놀-A 57.1 g (0.25 몰), 페놀 103.5 g (1.1 몰) 및 테트라히드로푸란 (THF) 800 ml를 3 리터 사구 플라스크에 넣고, 교반하에 내부 액체 온도를 25 °C 이하로 유지하면서, 이 혼합물에 금속 리튬 11.1 g (1.6 그램 원자)을 잘게 재단하여 투입하였다. 투입 종료 후, 61 내지 68 °C에서 금속 리튬이 완전히 소실될 때까지 8시간 교반을 지속하였다. 이 슬러리 용액에 디클로로포스파젠 올리고머 (농도: 37 %, 클로로벤젠 용액 313 g, 조성: 3량체 75 %, 4량체 17 %, 5량체 및 6량체 6 %, 7량체 1 %, 8량체 이상 1 %의 혼합체) 1.0 유닛 몰 (115.9 g)을 교반하에 내부 액체 온도를 20 °C 이하로 유지하면서 1시간에 걸쳐 적하한 후, 80 °C에서 2시간 반응하였다. 이어서, 반응액을 교반하에, 내부 액체 온도를 20 °C로 유지하면서 이 반응액에 별도로 제조한 나트륨페놀레이트 용액을 1시간에 걸쳐 첨가한 후, 80 °C에서 5시간 반응하였다.

반응 종료 후, 반응 혼합물을 농축하여 THF를 제거하고, 농축물에 새롭게 톨루엔 1 리터를 첨가하였다. 이 톨루엔 용액을 2 % NaOH 1 리터로 3회 세정하고, 이어서 물 1.0 리터로 3회 세정한 후, 유기층을 감압하에서 농축하였다. 얻어진 농축물을 80 °C, 3 mmHg 이하에서 11시간 가열 진공 건조하여 가교 페녹시포스파젠의 백색 분말 229 g을 얻었다.

상기에서 얻어진 가교 페녹시포스파젠은 가수 분해 염소 0.07 %, 중량 평균 분자량 (Mw) 1130 (폴리스티렌 환산, GPC 분석), 인 함유율 및 CHN 원소 분석치에 의한 조성은 $[N=P(-O-Ph-C(CH_3)_2-Ph-O-)_0.25(-O-Ph)_0.75]$ 이었다.

이 가교 페녹시포스파젠은 TG/DTA 분석으로는 명확한 융점은 나타내지 않고, 분해 개시 온도는 308 °C, 5 % 중량 감소 온도는 313 °C였다. 또한, 잔존 수산기량은 검출 한계 이하였다 (아세틸화법).

<합성예 3> (메타페닐렌기에 의한 가교 구조를 갖는 페녹시포스파젠 화합물의 합성)

히드로퀴논 대신에 레조르시놀을 사용하고, 합성예 1과 동일하게 반응 처리하여 가교 페녹시포스파젠의

백색 분말 209 g을 얻었다.

상기에서 얻어진 가교 페녹시포스파젠은 가수 분해 염소 0.08 %, 중량 평균 분자량 (Mw) 1080 (폴리스티렌 환산, GPC 분석), 인 함유율 및 CHN 원소 분석치에 의한 조성은 $[N=P(-O-m-Ph-O-)_{0.15}(-O-Ph)_{1.1}]$ 이었다.

이 가교 페녹시포스파젠은 TG/DTA 분석으로는 명확한 융점은 나타내지 않고, 분해 개시 온도는 304 °C, 5 % 중량 감소 온도는 311 °C였다. 또한, 잔존 수산기량은 검출 한계 이하였다 (아세틸화법).

<합성예 4> (4,4'-술폰닐디페닐렌기(비스페놀-S 잔기)에 의한 가교 구조를 갖는 페녹시포스파젠의 합성)

페놀 103.5 g (1.1 몰) 및 THF 500 mL를 1 리터 사구 플라스크에 넣고, 교반하에 내부 액체 온도를 25 °C로 유지하면서 금속 나트륨 25.3 g (1.1 그램 원자)를 잘게 재단하여 투입하였다. 투입 종료 후, 65 내지 72 °C에서 금속 나트륨이 완전히 소실될 때까지 5시간 교반을 지속하였다.

상기 반응과 병행하여 1 리터 사구 플라스크에서 페놀 94.1 g (1.0 몰)과 비스페놀-S 6.26 g (0.025 몰)을 THF 500 mL에 용해하고, 이 용액에 25 °C 이하에서 금속 나트륨 분쇄 조각 24.1 g (1.05 그램 원자)를 투입하였다. 투입 종료 후, 1시간에 걸쳐 61 °C까지 승온하고, 61 내지 68 °C에서 6시간 교반을 지속하여 나트륨페놀레이트와 비스페놀-S의 2Na염과의 혼합 용액을 제조하였다. 이 용액을 디클로로포스파젠 올리고머 (3량체 62 %, 4량체 12 %, 5량체 및 6량체 11 %, 7량체 3 %, 8량체 이상 12 %의 혼합체) 1.0 유닛 몰 (115.9 g)을 포함하는 20 % 클로로벤젠 용액 580 g에 25 °C 이하의 냉각, 교반하에서 적하한 후, 71 내지 73 °C에서 5시간 교반 반응하였다. 이어서, 반응액에 먼저 제조한 나트륨페놀레이트 용액을 적하한 후, 71 내지 73 °C에서 3시간 반응을 지속하였다.

반응 종료 후, 반응 혼합물을 농축하여 클로로벤젠 500 mL에 재용해한 후, 5 % NaOH 세정을 3회, 5 % 황산 세정, 5 % 중조수 세정, 물 세정을 3회 행하였다. 유기층을 농축 건조하여 가교 페녹시포스파젠의 담황색 왁스형 물질 216 g을 얻었다.

상기에서 얻어진 가교 페녹시포스파젠은 가수 분해 염소 0.05 %, 중량 평균 분자량 (Mw) 1030 (폴리스티렌 환산)이고, 인 함유율 및 CHN 원소 분석치에 의해 조성은 거의 $[N=P(-O-Ph-SO_2-Ph-O-)_{0.05}(-O-Ph)_{1.05}]$ 라고 결정하였다.

TG/DTA 분석; 융해 온도 Tm: 103 °C, 분해 개시 온도: 321 °C, 5 % 중량 감소 온도: 332 °C.

잔존 수산기량: 검출 한계 이하 (아세틸화법).

<합성예 5> (4,4'-술폰닐디페닐렌기(비스페놀-S 잔기)에 의한 가교 구조를 갖는 페녹시포스파젠의 합성)

페놀 37.6 g (0.4 몰) 및 금속 나트륨 9.2 g (0.4 그램 원자)를 사용하고, 합성예 4와 동일하게 하여 나트륨페놀레이트를 제조하였다.

또한, 페놀 160.0 g (1.70 몰), 비스페놀-S 12.5 g (0.05 몰) 및 금속 나트륨 41.4 g (1.8 그램 원자)를 사용하고, 합성예 4와 동일하게 하여 나트륨페놀레이트와 비스페놀-S의 2Na염과의 혼합물을 제조하였다. 이 혼합물을 디클로로포스파젠 올리고머 (3량체 62 %, 4량체 12 %, 5량체 및 6량체 11 %, 7량체 3 %, 8량체 이상 12 %의 혼합체) 1.0 유닛 몰 (115.9 g)을 포함하는 20 % 클로로벤젠 용액 580 g에 25 °C 이하의 냉각, 교반하에서 적하하고, 이차 합성예 4와 동일하게 조작하여 가교 페녹시포스파젠의 담황색 왁스형 물질 218 g을 얻었다.

분석 결과, 얻어진 가교 페녹시포스파젠은 이하의 화합물인 것을 확인하였다.

$[N=P(-O-Ph-SO_2-Ph-O-)_{0.05}(-O-Ph)_{1.05}]$

잔존 염소: 0.01 % 이하

중량 평균 분자량 Mw: 1080 (폴리스티렌 환산)

TG/DTA 분석; 융해 온도 Tm: 103 °C, 분해 개시 온도: 320 °C, 5 % 중량 감소 온도: 334 °C

잔존 수산기량 (아세틸화법): 검출 한계 이하.

<합성예 6> (4,4'-술폰닐디페닐렌기(비스페놀-S 잔기)에 의한 가교 구조를 갖는 페녹시포스파젠의 합성)

페놀 37.6 g (0.4 몰) 및 금속 나트륨 9.2 g (0.4 그램 원자)를 사용하고, 합성예 4와 동일하게 하여 나트륨페놀레이트를 제조하였다.

또한, 페놀 141.2 g (1.50 몰), 비스페놀-S 37.5 g (0.15 몰) 및 금속 나트륨 41.4 g (1.8 그램 원자)를 사용하고, 합성예 4와 동일하게 하여 나트륨페놀레이트와 비스페놀-S의 2Na염과의 혼합물을 제조하였다. 이 혼합물을 디클로로포스파젠 올리고머 (3량체 62 %, 4량체 12 %, 5량체 및 6량체 11 %, 7량체 3 %, 8량체 이상 12 %의 혼합체) 1.0 유닛 몰 (115.9 g)을 포함하는 20 % 클로로벤젠 용액 580 g에 25 °C 이하의 냉각, 교반하에서 적하하고, 이차 합성예 4와 동일하게 조작하여 가교 페녹시포스파젠의 담황색 왁스형 물질 217 g을 얻었다.

분석 결과, 얻어진 가교 페녹시포스파젠은 이하의 화합물인 것을 확인하였다.

$[N=P(-O-Ph-SO_2-Ph-O-)_{0.15}(-O-Ph)_{1.05}]$

잔존 염소: 0.03 % 이하

중량 평균 분자량 Mw: 1150 (폴리스티렌 환산)

TG/DTA 분석; 융해 온도 Tm: 검출 불가, 분해 개시 온도: 318 °C, 5 % 중량 감소 온도: 335 °C

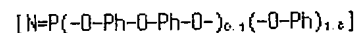
잔존 수산기량 (아세틸화법): 검출 한계 이하.

<합성예 7> (4,4'-옥시디페닐렌기에 의한 가교 구조를 갖는 페녹시포스파젠의 합성)

페놀 94.1 g (1.0 몰) 및 금속 나트륨 23.0 g (1.0 그램 원자)을 사용하고, 합성예 4와 동일하게 하여 나트륨페놀레이트를 제조하였다.

또한, 페놀 94.1 g (1.0 몰), 비스(4-히드록시페닐)에테르 20.2 g (0.10 몰) 및 금속 나트륨 27.6 g (1.2 그램 원자)을 사용하고, 합성예 4와 동일하게 하여 나트륨페놀레이트와 비스(4-히드록시페닐)에테르의 2Na염과의 혼합물을 제조하였다. 이 혼합물을 디클로로포스파젠 올리고머 (3량체 62 %, 4량체 12 %, 5량체 및 6량체 11 %, 7량체 3 %, 8량체 이상 12 %의 혼합체) 1.0 유닛 몰 (115.9 g)을 포함하는 20 % 클로로벤젠 용액 580 g에 25 °C 이하의 냉각, 교반하에서 적하하고, 이하 합성예 4와 동일하게 조작하여 가교 페녹시포스파젠의 담황색 왁스형 물질 211 g을 얻었다.

분석 결과, 얻어진 가교 페녹시포스파젠은 이하의 화합물인 것을 확인하였다.



잔존 염소: 0.01 % 이하

중량 평균 분자량 Mw: 1100 (폴리스티렌 환산)

TG/DTA 분석; 융해 온도 Tm: 검출 불가, 분해 개시 온도: 321 °C, 5 % 중량 감소 온도: 328 °C

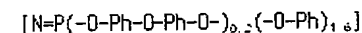
잔존 수산기량 (아세틸화법): 검출 한계 이하

<합성예 8> (4,4'-옥시디페닐렌기에 의한 가교 구조를 갖는 페녹시포스파젠의 합성)

페놀 94.1 g (1.0 몰) 및 금속 나트륨 27.6 g (1.2 그램 원자)을 사용하고, 합성예 4와 동일하게 하여 나트륨페놀레이트를 제조하였다.

또한, 페놀 94.1 g (1.0 몰), 비스(4-히드록시페닐)에테르 40.4 g (0.20 몰) 및 금속 나트륨 27.6 g (1.2 그램 원자)을 사용하고, 합성예 4와 동일하게 하여 나트륨페놀레이트와 비스(4-히드록시페닐)에테르의 2Na염과의 혼합물을 제조하였다. 이 혼합물을 디클로로포스파젠 올리고머 (3량체 62 %, 4량체 12 %, 5량체 및 6량체 11 %, 7량체 3 %, 8량체 이상 12 %의 혼합체) 1.0 유닛 몰 (115.9 g)을 포함하는 20 % 클로로벤젠 용액 580 g에 25 °C 이하의 냉각, 교반하에서 적하하고, 이하 합성예 4와 동일하게 조작하여 가교 페녹시포스파젠의 담황색 왁스형 물질 212 g을 얻었다.

분석 결과, 얻어진 가교 페녹시포스파젠은 이하의 화합물인 것을 확인하였다.



잔존 염소: 0.02 % 이하

중량 평균 분자량 Mw: 1220 (폴리스티렌 환산)

TG/DTA 분석; 융해 온도 Tm: 검출 불가, 분해 개시 온도: 306 °C, 5 % 중량 감소 온도: 321 °C

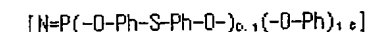
잔존 수산기량 (아세틸화법): 검출 한계 이하

<합성예 9> (4,4'-티오디페닐렌기에 의한 가교 구조를 갖는 페녹시포스파젠의 합성)

페놀 94.1 g (1.0 몰) 및 금속 나트륨 23.0 g (1.0 그램 원자)을 사용하고, 합성예 4와 동일하게 하여 나트륨페놀레이트를 제조하였다.

또한, 페놀 94.1 g (1.0 몰), 4,4'-티오디페놀 21.8 g (0.10 몰) 및 금속 나트륨 27.6 g (1.2 그램 원자)을 사용하고, 합성예 4와 동일하게 하여 나트륨페놀레이트와 4,4'-티오디페놀의 2Na염과의 혼합물을 제조하였다. 이 혼합물을 디클로로포스파젠 올리고머 (3량체 62 %, 4량체 12 %, 5량체 및 6량체 11 %, 7량체 3 %, 8량체 이상 12 %의 혼합체) 1.0 유닛 몰 (115.9 g)을 포함하는 20 % 클로로벤젠 용액 580 g에 25 °C 이하의 냉각, 교반하에서 적하하고, 이하 합성예 4와 동일하게 조작하여 가교 페녹시포스파젠의 담황색 고점성 물질 215 g을 얻었다.

분석 결과, 얻어진 가교 페녹시포스파젠은 이하의 화합물인 것을 확인하였다.



잔존 염소: 0.07 % 이하

중량 평균 분자량 Mw: 1210 (폴리스티렌 환산)

TG/DTA 분석; 융해 온도 Tm: 검출 불가, 분해 개시 온도: 337 °C, 5 % 중량 감소 온도: 342 °C

잔존 수산기량 (아세틸화법): 검출 한계 이하

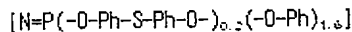
<합성예 10> (4,4'-티오디페닐렌기에 의한 가교 구조를 갖는 페녹시포스파젠의 합성)

페놀 94.1 g (1.0 몰) 및 금속 나트륨 23.0 g (1.0 그램 원자)을 사용하고, 합성예 4와 동일하게 하여 나트륨페놀레이트를 제조하였다.

또한, 페놀 94.1 g (1.0 몰), 4,4'-티오디페놀 43.7 g (0.20 몰) 및 금속 나트륨 27.6 g (1.2 그램 원자)을 사용하고, 합성예 4와 동일하게 하여 나트륨페놀레이트와 4,4'-티오디페놀의 2Na염과의 혼합물을 제조하였다. 이 혼합물을 디클로로포스파젠 올리고머 (3량체 62 %, 4량체 12 %, 5량체 및 6량체 11 %, 7량체 3 %, 8량체 이상 12 %의 혼합체) 1.0 유닛 몰 (115.9 g)을 포함하는 20 % 클로로벤젠 용액 580 g에

25 °C 이하의 냉각, 교반하에서 적하하고, 이하 합성에 4와 동일하게 조작하여 가교 페녹시포스파젠의 담황색 고정성 물질 217 g을 얻었다.

분석 결과, 얻어진 가교 페녹시포스파젠은 이하의 화합물인 것을 확인하였다.



잔존 염소: 0.01 %

중량 평균 분자량 Mw: 1320 (폴리스티렌 환산)

TG/DTA 분석: 용해 온도 Tm: 검출 불가, 분해 개시 온도: 341 °C, 5 % 중량 감소 온도: 347 °C

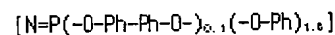
잔존 수산기량 (아세틸화법): 검출 한계 이하

<합성에 11> (4,4'-디페닐렌기에 의한 가교 구조를 갖는 페녹시포스파젠의 합성)

페놀 94.1 g (1.0 몰) 및 금속 나트륨 23.0 g (1.0 그램 원자)을 사용하고, 합성에 4와 동일하게 하여 나트륨페놀레이트를 제조하였다.

또한, 페놀 94.1 g (1.0 몰), 4,4'-디페놀 18.6 g (0.10 몰) 및 금속 나트륨 27.6 g (1.2 그램 원자)을 사용하고, 합성에 4와 동일하게 하여 나트륨페놀레이트와 4,4'-디페놀의 2Na염과의 혼합물을 제조하였다. 이 혼합물을 디클로로포스파젠 올리고머 (3량체 62 %, 4량체 12 %, 5량체 및 6량체 11 %, 7량체 3 %, 8량체 이상 12 %의 혼합체) 1.0 유닛 몰 (115.9 g)을 포함하는 20 % 클로로벤젠 용액 580 g에 25 °C 이하의 냉각, 교반하에서 적하하고, 이하 합성에 4와 동일하게 조작하여 가교 페녹시포스파젠의 담황색 고정성 물질 208 g을 얻었다.

분석 결과, 얻어진 가교 페녹시포스파젠은 이하의 화합물인 것을 확인하였다.



잔존 염소: 0.01 %

중량 평균 분자량 Mw: 1210 (폴리스티렌 환산)

TG/DTA 분석: 용해 온도 Tm: 검출 불가, 분해 개시 온도: 338 °C, 5 % 중량 감소 온도: 349 °C

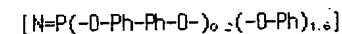
잔존 수산기량 (아세틸화법): 검출 한계 이하

<합성에 12> (4,4'-디페닐렌기에 의한 가교 구조를 갖는 페녹시포스파젠의 합성)

페놀 94.1 g (1.0 몰) 및 금속 나트륨 23.0 g (1.0 그램 원자)을 사용하고, 합성에 4와 동일하게 하여 나트륨페놀레이트를 제조하였다.

또한, 페놀 94.1 g (1.0 몰), 4,4'-디페놀 37.2 g (0.20 몰) 및 금속 나트륨 27.6 g (1.2 그램 원자)을 사용하고, 합성에 4와 동일하게 하여 나트륨페놀레이트와 4,4'-페놀의 2Na염과의 혼합물을 제조하였다. 이 혼합물을 디클로로포스파젠 올리고머 (3량체 62 %, 4량체 12 %, 5량체 및 6량체 11 %, 7량체 3 %, 8량체 이상 12 %의 혼합체) 1.0 유닛 몰 (115.9 g)을 포함하는 20 % 클로로벤젠 용액 580 g에 25 °C 이하의 냉각, 교반하에서 적하하고, 이하 합성에 4와 동일하게 조작하여 가교 페녹시포스파젠의 담황색 고정성 물질 211 g을 얻었다.

분석 결과, 얻어진 가교 페녹시포스파젠은 이하의 화합물인 것을 확인하였다.



잔존 염소: 0.01 %

중량 평균 분자량 Mw: 1350 (폴리스티렌 환산)

TG/DTA 분석: 용해 온도 Tm: 검출 불가, 분해 개시 온도: 336 °C, 5 % 중량 감소 온도: 347 °C

잔존 수산기량 (아세틸화법): 검출 한계 이하

<참고예 1>

1 리터 사구 플라스크에 히드로퀴논 16.5 g (0.15 몰), 페놀 94.1 g (1.0 몰), 수산화 리튬 31.1 g (1.3 몰), 물 52 g 및 톨루엔 600 ml의 혼합물을 넣고, 이어서 이 혼합물을 가열 환류하여 물만 계 밖으로 제거함으로써 히드로퀴논과 페놀의 리튬염 톨루엔 용액을 제조하였다.

상기 반응과 병행하여 페놀 103.5 g (1.1 몰), 수산화 나트륨 44.0 g (1.1 몰), 물 50 g 및 톨루엔 500 ml의 혼합물을 가열 환류하여 물만 계 밖으로 제거함으로써 나트륨페놀레이트의 톨루엔 용액을 제조하였다. 이 톨루엔 용액에 디클로로포스파젠 올리고머 (3량체 62 %, 4량체 12 %, 5량체 및 6량체 11 %, 7량체 3 %, 8량체 이상 12 %의 혼합체) 1.0 유닛 몰 (115.9 g)을 포함하는 20 % 클로로벤젠 용액 580 g을 교반하에 30 °C 이하에서 적하한 후, 110 °C에서 3시간 교반 반응하였다. 이어서, 반응액에 먼저 제조한 히드로퀴논과 페놀의 나트륨염 톨루엔 용액을 교반하에 첨가한 후, 110 °C에서 4시간 반응을 지속하였다.

반응 종료 후, 반응 혼합물을 3 % 수산화 나트륨 수용액 1.0 리터로 3회 세정하고, 이어서 물 1.0 리터로 3회 세정한 후, 유기층을 감압하에 농축하였다. 얻어진 농축물을 80 °C, 3 mmHg 이하에서 11시간 가열 진공 건조하여 가교 페녹시포스파젠의 미황색 분말 189 g을 얻었다.

상기에서 얻어진 가교 페녹시포스파젠은 가수 분해 염소 0.6 %이고, 인 함유 및 CHN 원소 분석치로부터 조성이 거의 $[N=P(-O-p-Ph-O-)_{0.5}(-O-p-Ph-OH)_{0.5}(-O-Ph)_{1.5}]$ 인 것이 판명되었다.

중량 평균 분자량 Mw: 780 (폴리스티렌 환산)

TG/DTA 분석; 명확한 융점은 나타내지 않고, 분해 개시 온도: 285 °C

잔존 수산기량 (아세틸화법): 0.2 밀리 당량/g

<참고예 2>

1 리터 사구 플라스크에 페놀 160.0 g (1.70 몰), 비스페놀-S 12.5 g (0.05 몰), 금속 나트륨 1.8 그램 원자 및 톨루엔 600 ml를 넣고, 가열 환류하여 비스페놀-S와 페놀의 나트륨염 톨루엔 용액을 제조하였다.

상기 반응과 병행하여 페놀 37.6 g (0.4 몰), 금속 나트륨 9.2 g (0.4 그램 원자) 및 톨루엔 500 ml의 혼합물을 가열 환류하여 나트륨페놀레이트의 톨루엔 용액을 제조하였다. 이 톨루엔 용액에 디클로로포스파젠 올리고머 (3량체 62 %, 4량체 12 %, 5량체 및 6량체 11 %, 7량체 3 %, 8량체 이상 12 %의 혼합체) 1.0 유닛 몰 (115.9 g)을 포함하는 20 % 클로로벤젠 용액 580 g을 교반하에 30 °C 이하에서 적하하고, 이하 참고예 1과 동일하게 조작하여 페녹시포스파젠의 담황색 왁스형 물질 188 g을 얻었다.

상기에서 얻어진 페녹시포스파젠은 가수 분해 염소 1.3 %이고, 인 함유율 및 CHN 원소 분석치로부터 조성 이 거의 $[N=P(-O-p-Ph-O-)_x(-O-p-Ph-OH)_{0.6x}(-O-Ph)_{1.3x}]$ 인 것이 판명되었다.

중량 평균 분자량 Mw: 750 (폴리스티렌 환산)

TG/DTA 분석; 명확한 융점은 나타내지 않고, 분해 개시 온도: 276 °C

잔존 수산기량 (아세틸화법): 0.2 밀리 당량/g

<실시에 1 내지 13>

방향족 폴리카르보네이트 수지 75 부 및 ABS 수지 25 부로 이루어지는 수지에 표 1에 기재된 난연제 (본 발명의 가교 페녹시포스파젠) 및 필요에 따라 PTFE를 첨가하여 믹서로 혼합한 후, 25 mm/2축 혼련기를 사용하여 용융 혼련하고, 본 발명의 난연성 수지 조성물을 얻었다.

<비교예 1>

합성예 1의 가교 페녹시포스파젠 대신에 트리크실릴포스페이트 (TTP)를 사용하고, 실시예 1과 동일하게 하여 수지 조성물을 얻었다.

<비교예 2 내지 3>

합성예 1의 가교 페녹시포스파젠 대신에 참고예 1 내지 2의 페녹시포스파젠을 사용하고, 실시예 1과 동일하게 하여 수지 조성물을 얻었다.

<비교예 4>

난연제를 첨가하지 않고, 실시예 1과 동일하게 하여 수지 조성물을 얻었다.

실시예 1 내지 13 및 비교예 1 내지 4에서 얻어진 각 수지 조성물을 사출 성형하여 1/16 인치 두께의 시험편을 제작하였다. 이들 시험편을 사용하여 UL-94 시험법에 기초한 난연성 평가와, ASTM의 D-648에 준한 열변형 온도 측정을 행하였다. 또한, 성형시의 주상 유무를 조사하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[표 1]

		난연제 (부)	P T F E (부)	난연성 UL-94	연점온도 (°C)	성형시의 유상
실 시 예	1	합성예 1 (12.5)	PTFE(0.2)	V-0	112	무
	2	합성예 2 (12.5)	PTFE(0.2)	V-0	115	유
	3	합성예 3 (12.5)	PTFE(0.2)	V-0	111	무
	4	합성예 4 (12.5)	—	V-0	110	무
	5	합성예 5 (12.5)	PTFE(0.2)	V-0	113	유
	6	합성예 6 (15.0)	—	V-0	114	무
	7	합성예 7 (12.5)	PTFE(0.2)	V-0	117	유
	8	합성예 8 (12.5)	PTFE(0.2)	V-0	114	무
	9	합성예 9 (12.5)	PTFE(0.2)	V-0	114	무
	10	합성예 10 (12.5)	PTFE(0.2)	V-0	112	무
	11	합성예 11 (12.5)	PTFE(0.2)	V-0	113	무
	12	합성예 12 (12.5)	PTFE(0.2)	V-0	116	무
비 교 예	1	TXP (12.5)	PTFE(0.2)	V-2	82	유
	2	참고예 1 (12.5)	PTFE(0.2)	V-1	105	유
	3	참고예 2 (12.5)	PTFE(0.2)	V-1	108	유
	4	—	PTFE(0.2)	인소	111	—

이 결과로부터 상기 화합물은 PTFE를 사용하지 않고 원하는 난연 성능을 발휘할 수 있는 화합물인 것이 확인되고, 진정한 비할로겐계 난연성 부여제인 것이 실증되었다.

<실시예 14>

폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)옥시드 70 부 및 고무 변성 내충격성 폴리스티렌 30 부로 이루어지는 수지에 합성예 1의 가교 페녹시포스파젠 15 부를 첨가하여 믹서로 혼합한 후, 25 mm/2속 혼련기를 사용하여 용융 혼련하고, 난연성 수치 조정물을 얻었다.

<실시예 15 내지 19>

합성예 1의 가교 페녹시포스파젠 대신에 합성예 2, 3, 5, 8 또는 10의 가교 페녹시포스파젠을 각각 사용하고, 실시예 14와 동일하게 하여 난연성 수치 조정물을 얻었다.

<비교예 5>

합성예 1의 가교 페녹시포스파젠 대신에 레조르시놀로 가교한 촉합 인산 디페닐에스테르 (오하이오 가가꾸 (주) 제조, 상품명: CR-733S와 동등품)를 사용한 것 이외는, 실시예 14와 동일하게 하여 수치 조정물을 제조하였다.

<비교예 6>

합성예 1의 가교 페녹시포스파젠 대신에 참고예 1의 페녹시포스파젠을 사용한 것 이외는, 실시예 14와 동일하게 하여 수치 조정물을 제조하였다.

<비교예 7>

합성예 1의 가교 페녹시포스파젠 대신에 참고예 2의 페녹시포스파젠을 사용한 것 이외는, 실시예 14와 동일하게 하여 수치 조정물을 제조하였다.

<비교예 8>

난연제를 첨가하지 않고, 실시예 14와 동일하게 하여 수치 조정물을 제조하였다.

실시예 14 내지 19 및 비교예 5 내지 8에서 얻어진 각 수치 조정물을 사출 성형하여 1/16 인치 두께의 시편을 제작하고, 실시예 1과 동일하게 UL-94 시험법에 기초한 난연성 평가와, ASTM의 D-648에 준한 열변형 온도 측정을 행하였다. 또한, 성형시의 유상 유무를 조사하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[표 2]

	난연상능	열변형온도(℃)	주성
14	V-0	130	부
15	V-0	131	부
16	V-0	128	부
17	V-0	131	부
18	V-0	133	부
19	V-0	130	부
5	V-2	110	부
6	V-2	113	부
7	V-2	112	부
8	연소	133	-

<실시에 20>

방향족 폴리카르보네이트 수지 100 부에 합성에 1의 가교 페녹시포스파젠 5 부를 첨가하여 믹서로 혼합한 후, 25 mm 직경 2축 혼련기를 사용하여 용융 혼련하고, 본 발명의 난연성 수지 조성물을 얻었다.

이 조성물을 사출 성형하여 두께 1/16 인치 시험편을 제작하였다. 이 시험편을 사용하여 UL-94 시험법에 기초한 난연성 평가와, ASTM의 D-6480에 준한 열변형 온도 측정을 행하였다. 그 결과, 상기 수지 조성물의 난연성은 V-0, 열변형 온도는 130 ℃이고, 성형시 주성은 확인되지 않았다.

<실시에 21>

합성에 1의 가교 페녹시포스파젠 대신에 합성에 5의 가교 페녹시포스파젠을 사용하고, 실시예 20과 동일하게 하여 시험편을 제작하고, 실시예 20과 동일한 평가를 행하였다. 그 결과, 수지 조성물의 난연성은 V-0, 열변형 온도는 132 ℃이고, 성형시 주성은 확인되지 않았다.

<비교예 9>

합성에 1의 가교 페녹시포스파젠 대신에 비교예 1의 페녹시포스파젠 화합물을 사용하고, 실시예 20과 동일하게 하여 시험편을 제작하고, 실시예 20과 동일한 평가를 행하였다. 그 결과, 수지 조성물의 난연성은 V-2, 열변형 온도는 118 ℃이고, 성형시 주성이 확인되었다.

<비교예 10>

난연제를 첨가하지 않고, 실시예 20과 동일하게 하여 시험편을 제작하고, 실시예 20과 동일한 평가를 행하였다. 그 결과, 수지 조성물의 난연성은 V-2, 열변형 온도는 132 ℃였다.

<실시에 22>

방향족 폴리카르보네이트 수지 70 부 및 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 30 부로 이루어지는 수지에 합성에 3의 가교 페녹시포스파젠 12.5 부를 첨가하여 믹서로 혼합한 후, 25 mm 직경 2축 혼련기를 사용하여 용융 혼련하고, 본 발명의 난연성 수지 조성물을 얻었다. 이 수지 조성물로부터 실시예 20과 동일하게 하여 시험편을 제작하고, 실시예 20과 동일한 평가를 행하였다. 그 결과, 상기 수지 조성물의 난연성은 V-0, 열변형 온도는 130 ℃이고, 성형시 주성은 확인되지 않았다.

<실시에 23>

합성에 3의 가교 페녹시포스파젠 대신에 합성에 5의 가교 페녹시포스파젠을 사용하고, 실시예 22와 동일하게 하여 본 발명의 난연성 수지 조성물을 제조하였다. 이 수지 조성물로부터 실시예 20과 동일하게 하여 시험편을 제작하고, 실시예 20과 동일한 평가를 행하였다. 그 결과, 상기 수지 조성물의 난연성은 V-0, 열변형 온도는 133 ℃이고, 성형시 주성은 확인되지 않았다.

<비교예 11>

합성에 3의 가교 페녹시포스파젠 대신에 비교예 2의 페녹시포스파젠을 사용하고, 실시예 22와 동일하게 하여 수지 조성물을 제조하였다. 이 수지 조성물로부터 실시예 20과 동일하게 하여 시험편을 제작하고, 실시예 20과 동일한 평가를 행하였다. 그 결과, 상기 수지 조성물의 난연성은 V-2, 열변형 온도는 125 ℃이고, 성형시 주성이 확인되었다.

<비교예 12>

난연제를 첨가하지 않고, 실시예 22와 동일하게 하여 수지 조성물을 제조하였다. 이 수지 조성물로부터 실시예 20과 동일하게 하여 시험편을 제작하고, 실시예 20과 동일한 평가를 행하였다. 그 결과, 상기 수지 조성물의 난연성은 V-2, 열변형 온도는 132 ℃였다.

<실시에 24>

비스페놀-A형 에폭시 수지 100 부에 합성예 1의 가교 페녹시포스파젠 10 부를 첨가하여 니스를 제조하고, 이것을 유리 크로스에 합성한 후 건조하여 프리프레그를 제작하였다. 이어서, 프리프레그를 소정 매수 중첩하여 160 °C 이상에서 가열 압축하여 두께 1/16 인치의 유리 에폭시판을 제작하고, 규정 치수로 절단하여 시험편으로 사용하였다. 이 시험편을 사용하여 UL-94 시험법에 기초한 난연성 평가를 행한 결과, 난연성은 V-0이었다. 또한, 가열 압축시에 주성은 확인되지 않았다.

<실시에 25 내지 28>

합성예 1의 가교 페녹시포스파젠 대신에 합성예 3, 5, 8 또는 10의 가교 페녹시포스파젠을 각각 사용하고, 실시예 24와 동일하게 하여 시험편을 제작하고, 실시예 24와 동일하게 하여 난연성을 평가하였다. 그 결과, 모두 난연성은 V-0이고, 가열 압축시에 주성은 확인되지 않았다.

<비교예 13>

합성예 1의 가교 페녹시포스파젠 대신에 레조르시놀로 가교한 촉한 인산 디페닐에스테르 (오하이오 가가꾸 (주) 제조, 상품명: CR-733S와 동등품)를 사용하고, 실시예 24와 동일하게 하여 시험편을 제작하고, 실시예 24와 동일하게 하여 난연성을 평가하였다. 그 결과, 난연성은 V-2이고, 가열 압축시에 주성이 확인되었다.

<비교예 14>

합성예 1의 가교 페녹시포스파젠 대신에 비교예 2의 페녹시포스파젠 화합물을 사용하고, 실시예 24와 동일하게 하여 시험편을 제작하고, 실시예 24와 동일하게 하여 난연성을 평가하였다. 그 결과, 난연성은 V-2이고, 가열 압축시에 주성이 확인되었다.

<비교예 15>

난연제를 첨가하지 않고, 실시예 24와 동일하게 하여 시험편을 제작하고, 실시예 24와 동일하게 하여 난연성을 평가하였다. 시험편은 연소되고, 난연성은 전혀 발현되지 않았다.

<실시에 29>

방향족 폴리카르보네이트 수지 75 부 및 ABS 수지 25 부로 이루어지는 수지에 합성예 5의 가교 페녹시포스파젠 12.5 부 및 티탄산 칼륨 함유 (오즈파 가가꾸(주) 제조, 상품명: TISMO N-102, 이하 동일) 7.5 부를 첨가하여 믹서로 혼합한 후, 25 mm 직경 2축 혼련기를 사용하여 용융 혼련하고, 본 발명의 난연성 수지 조성물을 제조하였다.

이 조성물을 사출 성형하여 두께 1/16 인치의 시험편을 제작하고, 이들 시험편을 사용하여 UL-94 시험법에 기초한 난연성 평가 및 ASTM의 D-648에 준한 열변형 온도 측정을 행하였다. 또한, 성형시의 주성 유무, 성형시의 휘발 가스 발생 유무 및 성형 후의 시험편 변색 유무에 대하여 조사하였다. 이들 결과를 표 3에 나타낸다.

<실시에 30 내지 31>

티탄산 칼륨 함유 대신에 카올린 또는 은모를 각각 사용하고, 실시예 29와 동일하게 하여 난연성 수지 조성물을 얻었다. 실시예 29와 동일하게 하여 이들 수지 조성물로부터 시험편을 제작하고, 난연성 평가 및 열변형 온도 측정을 행하고, 또한 성형시의 주성 유무, 성형시의 휘발 가스 발생 유무 및 성형 후의 시험편 변색 유무에 대하여 조사하였다. 이들 결과를 표 3에 나타낸다.

<실시에 32>

실시예 29에 있어서, PTFE 0.5 부를 더 첨가하고, 실시예 29와 동일하게 하여 난연성 수지 조성물을 얻었다. 실시예 29와 동일하게 하여 이 수지 조성물로부터 시험편을 제작하고, 난연성 평가 및 열변형 온도 측정을 행하고, 또한 성형시의 주성 유무, 성형시의 휘발 가스 발생 유무 및 성형 후의 시험편 변색 유무에 대하여 조사하였다. 이들 결과를 표 3에 나타낸다.

<실시에 33>

합성예 5의 가교 페녹시포스파젠 대신에 합성예 7의 가교 페녹시포스파젠을 사용하고, 실시예 29와 동일하게 하여 난연성 수지 조성물을 얻었다. 실시예 29와 동일하게 하여 이 수지 조성물로부터 시험편을 제작하고, 난연성 평가 및 열변형 온도 측정을 행하고, 또한 성형시의 주성 유무, 성형시의 휘발 가스 발생 유무 및 성형 후의 시험편 변색 유무에 대하여 조사하였다. 이들 결과를 표 3에 나타낸다.

<실시에 34>

방향족 폴리카르보네이트 수지 75 부 및 ABS 수지 25 부로 이루어지는 수지 대신에 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)옥시드 70 부 및 고무 변성 내충격성 폴리스티렌 30 부로 이루어지는 수지를 사용하고, 실시예 29와 동일하게 하여 난연성 수지 조성물을 얻었다. 실시예 29와 동일하게 하여 이 수지 조성물로부터 시험편을 제작하고, 난연성 평가 및 열변형 온도 측정을 행하고, 또한 성형시의 주성 유무, 성형시의 휘발 가스 발생 유무 및 성형 후의 시험편 변색 유무에 대하여 조사하였다. 이들 결과를 표 3에 나타낸다.

<실시에 35>

비스페놀-A형 에폭시 수지 100 부에 합성예 5의 가교 페녹시포스파젠 15 부 및 티탄산 칼륨 함유 7.5 부를 첨가하여 니스를 제조하고, 이것을 유리 크로스에 합성한 후 건조하여 프리프레그를 제작하였다. 이어서, 이 프리프레그를 소정 매수 중첩하여 160 °C 이상에서 가열 압축하여 두께 1/16 인치의 유리 에폭시판을 제작하고, 규정 치수로 절단하여 시험편으로 사용하였다. 이들 시험편을 사용하여 UL-94 시험법에 기초한 난연성 평가 및 열변형 온도 측정을 행하였다. 또한, 성형시의 주성 유무, 성형시의 휘발 가스 발생 유무 및 성형 후의 시험편 변색 유무에 대하여 조사하였다. 이들 결과를 표 3에 나타낸다.

<비교예 16 내지 18>

합성에 5의 가교 페녹시포스파젠 화합물 대신에 참고예 1의 페녹시포스파젠을 사용하고, 실시예 29, 34 또는 35와 동일하게 각각 시험편을 제작하여 난연성 평가 및 열변형 온도 측정을 행하고, 또한 성형시의 주상 유무, 성형시의 휘발 가스 발생 유무 및 성형 후의 시험편 변색 유무에 대하여 조사하였다. 이들 결과를 표 3에 나타낸다.

[표 3]

	난연성	열변형 온도 (°C)	성형시의 주상	성형시의 휘발 가스	성형시의 변색
			부	부	부
실 시 예	29 V-0	122	부	부	부
	30 V-0	129	부	부	부
	31 V-0	124	부	부	부
	32 V-0	122	부	부	부
	33 V-0	120	부	부	부
	34 V-0	140	부	부	부
	35 V-0	-	부	부	부
비 교 예	16 V-2	115	유	유	유
	17 V-2	136	유	유	유
	18 V-2	-	부	부	유

<실시예 36>

방향족 폴리카르보네이트 수지 75 부 및 ABS 수지 25 부로 이루어지는 수지 조성물 100 부, 트리페닐포스페이트 5.0 부, 합성에 5의 가교 페녹시포스파젠 5.0 부 및 폴리테트라플루오로에틸렌 (상품명: G-307, 아사히 가라스(주) 제조) 0.6 부를 믹서로 혼합한 후, 25 mm 직경 2축 혼련기를 사용하여 용융 혼련하고, 난연성 수지 조성물을 얻었다. 이 수지 조성물로부터 실시예 29와 동일하게 하여 시험편을 제작하고, 난연성 평가 및 열변형 온도 측정을 행하고, 성형시의 주상 유무에 대하여 조사하였다. 그 결과, 난연성은 V-0, 열변형 온도는 96 °C이고, 성형시 주상은 확인되지 않았다.

<실시예 37>

트리페닐포스페이트 대신에 레조르시놀 비스(2,6-디메틸페닐포스페이트)를 사용한 것 이외는, 실시예 36과 동일하게 하여 난연성 수지 조성물을 얻었다. 이 수지 조성물로부터 실시예 29와 동일하게 하여 시험편을 제작하고, 난연성 평가 및 열변형 온도 측정을 행하고, 성형시의 주상 유무에 대하여 조사하였다. 그 결과, 난연성은 V-0, 열변형 온도는 102 °C이고, 성형시 주상은 확인되지 않았다.

<실시예 38>

합성에 5의 가교 페녹시포스파젠 대신에 합성에 10의 가교 페녹시포스파젠을 사용하고, 실시예 36과 동일하게 하여 난연성 수지 조성물을 얻었다. 이 수지 조성물로부터 실시예 29와 동일하게 하여 시험편을 제작하고, 난연성 평가 및 열변형 온도 측정을 행하고, 성형시의 주상 유무에 대하여 조사하였다. 그 결과, 난연성은 V-0, 열변형 온도는 113 °C이고, 성형시 주상은 확인되지 않았다.

<비교예 19>

합성에 5의 가교 페녹시포스파젠 화합물 대신에 참고예 2의 페녹시포스파젠을 사용하고, 실시예 36과 동일하게 하여 난연성 수지 조성물을 얻었다. 이 수지 조성물로부터 실시예 29와 동일하게 하여 시험편을 제작하고, 난연성 평가 및 열변형 온도 측정을 행하고, 성형시의 주상 유무에 대하여 조사하였다. 그 결과, 난연성은 V-2, 열변형 온도는 109 °C이고, 성형시 주상이 확인되었다.

<실시예 39>

폴리카르보네이트 수지와 ABS 수지의 혼합 수지 대신에 변성 PPE 수지 (상품명: 자일론 X9108, 아사히 가세미 고교(주) 제조)를 사용하고, 실시예 36과 동일하게 하여 난연성 수지 조성물을 얻었다. 이 수지 조성물로부터 실시예 29와 동일하게 하여 시험편을 제작하고, 난연성 평가 및 열변형 온도 측정을 행하고, 성형시의 주상 유무에 대하여 조사하였다. 그 결과, 난연성은 V-0, 열변형 온도는 130 °C이고, 성형시 주상은 확인되지 않았다.

<비교예 20>

합성에 5의 가교 페녹시포스파젠 대신에 참고예 2의 페녹시포스파젠을 사용하고, 실시예 39와 동일하게 하여 난연성 수지 조성물을 얻었다. 이 수지 조성물로부터 실시예 29와 동일하게 하여 시험편을 제작하고, 난연성 평가 및 열변형 온도 측정을 행하고, 성형시의 주상 유무에 대하여 조사하였다. 그 결과, 난연성은 V-0, 열변형 온도는 130 °C이고, 성형시 주상은 확인되지 않았다.

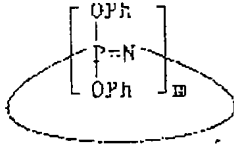
연성은 V-2, 열변형 온도는 125 °C이고, 성형시 주성이 확인되었다.

(57) 청구의 범위

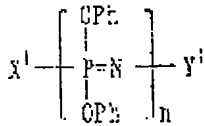
청구항 1

화학식 1로 표시되는 환상 폐녹시포스파젠 화합물 및 화학식 2로 표시되는 직쇄 또는 분지쇄상 폐녹시포스파젠 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 포스파젠 화합물이 o-페닐렌기, m-페닐렌기, p-페닐렌기 및 화학식 3으로 표시되는 비스페닐렌기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 가교기에 의해 가교되어 이루어지는 화합물로서, (a) 상기 가교기는 포스파젠 화합물의 페닐기가 탈리된 2개의 산소 원자 사이에 개재되고, (b) 페닐기의 함유 비율이 상기 포스파젠 화합물 (1) 및 (또는) (2) 종의 전체 페닐기 총수를 기준으로 50 내지 99.9 %이고, 동시에 (c) 가교 폐녹시포스파젠 화합물 분자 내에 유리 수산기를 갖지 않는 것을 특징으로 하는 가교 폐녹시포스파젠 화합물.

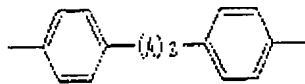
<화학식 1>



<화학식 2>



<화학식 3>



식 중, m은 3 내지 25의 정수를 나타내고,

Ph는 페닐기를 나타내고,

X¹은 -N=P(OPh)_n기 또는 -N=P(O)(OPh)_n기를 나타내고,

Y¹은 -P(OPh)_n기 또는 -P(O)(OPh)_n기를 나타내고,

n은 3 내지 10000의 정수를 나타내고,

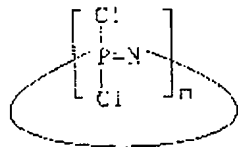
A는 -C(CH₃)₂-, -SO₂-, -S- 또는 -O-를 나타내고,

z는 0 또는 1을 나타낸다.

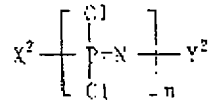
청구항 2

제 1항에 있어서, 화학식 4로 표시되는 환상 디클로로포스파젠 화합물 및 화학식 5로 표시되는 직쇄 또는 분지쇄상 디클로로포스파젠 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 디클로로포스파젠 화합물을 화학식 6으로 표시되는 알칼리 금속 페놀레이트, 화학식 7로 표시되는 알칼리 금속 디페놀레이트 및 화학식 8로 표시되는 알칼리 금속 디페놀레이트와의 혼합물과 반응시키고, 이어서 얻어지는 화합물을 상기 화학식 6으로 표시되는 알칼리 금속 페놀레이트와 더 반응시킴으로써 제조되는 가교 폐녹시포스파젠 화합물.

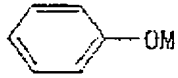
<화학식 4>



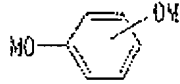
<화학식 5>



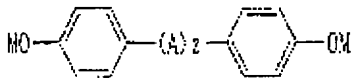
<화학식 6>



<화학식 7>



<화학식 8>



식 중, X^2 는 $-\text{N}=\text{PCl}_2$ 기 또는 $-\text{N}=\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ 기를 나타내고,

Y^2 는 $-\text{PCl}_2$ 기 또는 $-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ 기를 나타내고,

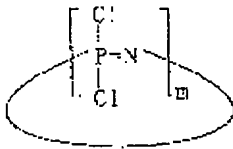
M은 알칼리 금속을 나타내고,

m, n, A 및 z는 상기와 동일하다.

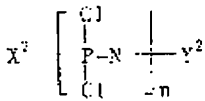
청구항 3

화학식 4로 표시되는 환상 디클로로포스파젠 화합물 및 화학식 5로 표시되는 직쇄 또는 분지쇄상 디클로로포스파젠 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 디클로로포스파젠 화합물을 화학식 6으로 표시되는 알칼리 금속 페놀레이트, 화학식 7로 표시되는 알칼리 금속 디페놀레이트 및 화학식 8로 표시되는 알칼리 금속 디페놀레이트와의 혼합물과 반응시키고, 미어써 얻어지는 화합물을 상기 화학식 6으로 표시되는 알칼리 금속 페놀레이트와 더 반응시키는 것을 포함하는 제1항에 정의된 가교 페녹시포스파젠 화합물의 제조 방법.

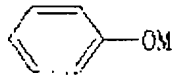
<화학식 4>



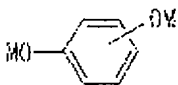
<화학식 5>



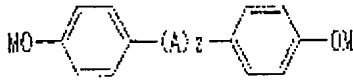
<화학식 6>



<화학식 7>



<화학식 8>



식 중, m은 3 내지 25의 정수를 나타내고,

X' 는 $-N=PCl_2$ 기 또는 $-N=P(O)Cl_2$ 기를 나타내고,

Y' 는 $-PCl_2$ 기 또는 $-P(O)Cl_2$ 기를 나타내고,

n은 3 내지 10000의 정수를 나타내고,

M은 알칼리 금속을 나타내고,

A는 $-C(CH_3)_2-$, $-SO_2-$, $-S-$ 또는 $-O-$ 를 나타내고,

z는 0 또는 1을 나타낸다.

청구항 4

제1항에 기재된 가교 페녹시포스파젠 화합물을 유효 성분으로 하는 난연제.

청구항 5

열가소성 수지 또는 열경화성 수지 100 중량부에 대하여 제4항에 기재된 난연제를 0.1 내지 100 중량부 배합한 난연성 수지 조성물.

청구항 6

열가소성 수지 또는 열경화성 수지 100 중량부에 대하여 제4항에 기재된 난연제 0.1 내지 100 중량부 및 무기질 충전제 0.01 내지 50 중량부를 배합한 난연성 수지 조성물.

청구항 7

열가소성 수지 또는 열경화성 수지 100 중량부에 대하여 제4항에 기재된 난연제 0.1 내지 50 중량부 및 할로겐을 함유하지 않는 유기 인 화합물 0.1 내지 50 중량부를 배합한 난연성 수지 조성물.

청구항 8

열가소성 수지 100 중량부에 대하여 제4항에 기재된 난연제 0.1 내지 100 중량부 및 불소 수지 0.01 내지 2.5 중량부를 배합한 난연성 수지 조성물.

청구항 9

제5항, 제6항, 제7항 또는 제8항에 기재된 난연성 수지 조성물을 성형하여 얻을 수 있는 난연성 수지 성형체.

청구항 10

제1항에 기재된 가교 페녹시포스파젠 화합물 및 열가소성 수지 또는 열경화성 수지를 포함하는 난연성 수지 성형체.

청구항 11

열가소성 수지 또는 열경화성 수지 100 중량부에 대하여 제1항에 기재된 가교 페녹시포스파젠 화합물을 0.1 내지 100 중량부 포함하는 난연성 수지 성형체.

청구항 12

열가소성 수지 또는 열경화성 수지 100 중량부에 대하여 제1항에 기재된 가교 페녹시포스파젠 화합물 0.1 내지 100 중량부 및 무기질 충전제 0.01 내지 50 중량부를 포함하는 난연성 수지 성형체.

청구항 13

열가소성 수지 또는 열경화성 수지 100 중량부에 대하여 제1항에 기재된 가교 페녹시포스파젠 화합물 0.1 내지 50 중량부 및 할로겐을 함유하지 않는 유기 인 화합물 0.1 내지 50 중량부를 포함하는 난연성 수지 성형체.

청구항 14

열가소성 수지 100 중량부에 대하여 제1항에 기재된 가교 페녹시포스파젠 화합물 0.1 내지 100 중량부 및 불소 수지 0.01 내지 2.5 중량부를 포함하는 난연성 수지 성형체.